

N^o D'ORDRE :
2454
SÉRIE A N^o 1588

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

G. LIANDRAT

Agrégé de l'Université
Boursier de Recherches

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA THÉORIE DES PHÉNOMÈNES
PHOTOÉLECTRIQUES AUX SURFACES LIMITES DES
SEMI-CONDUCTEURS ÉLECTRONIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 Novembre 1935 devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON..... *Président.*

P. JOB.....
F. PERRIN..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1935



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N^o D'ORDRE :

2454

SÉRIE A, N^o 1588

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

G. LIANDRAT

Agrégé de l'Université

Boursier de Recherches

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA THÉORIE DES PHÉNOMÈNES
PHOTOÉLECTRIQUES AUX SURFACES LIMITES DES
SEMI-CONDUCTEURS ÉLECTRONIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Novembre 1935** **devant la Commission d'examen**

MM. A. COTTON..... *Président.*

P. JOB..... } *Examineurs.*
F. PERRIN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

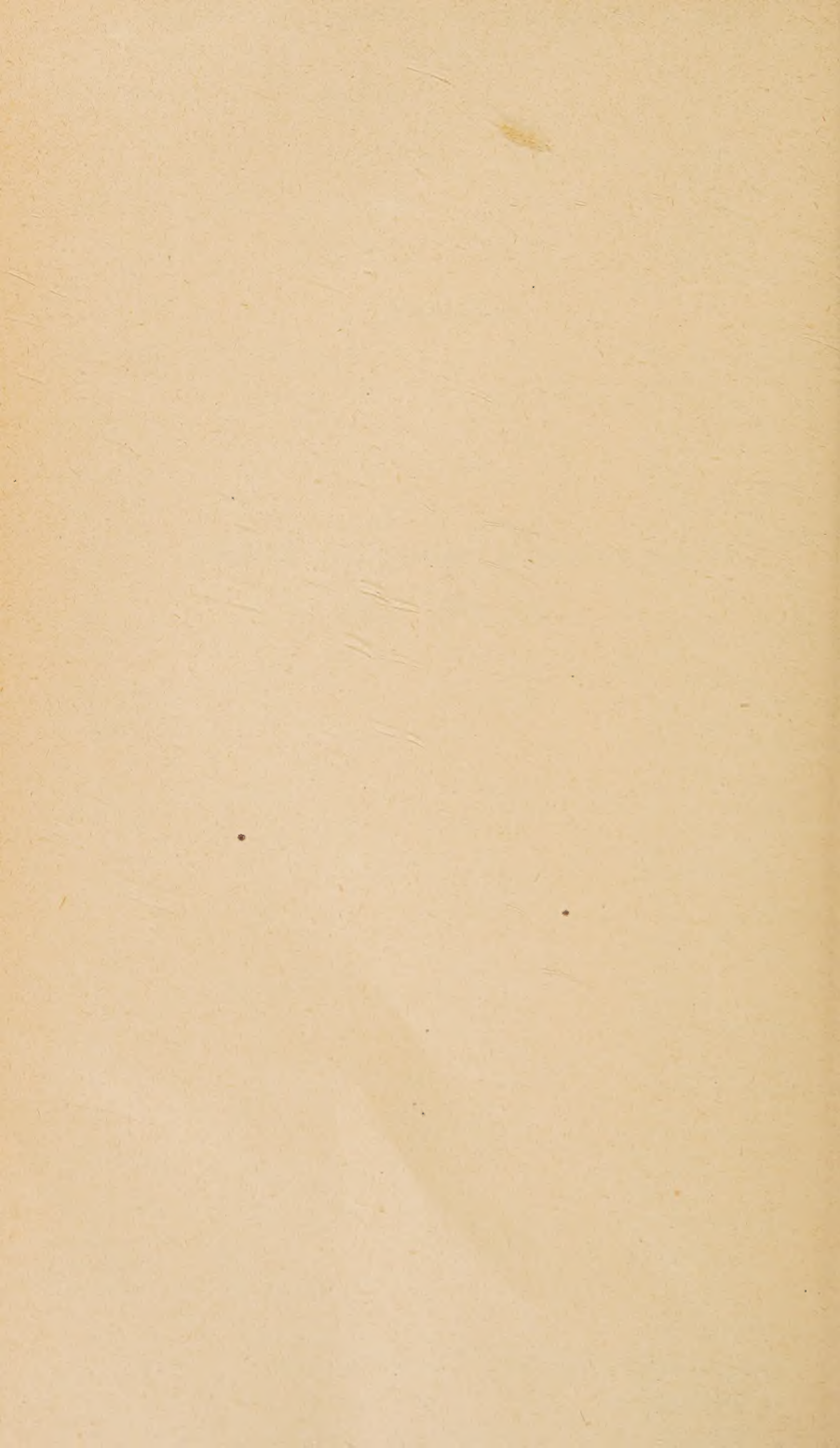
PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. B.).
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. VESSIOT.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
Charles FABRY....	T Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSCQ.....	T Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	COMBES.....	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY..	Pétrographie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
A. DEBIERNE.....	T Radioactivité.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
		GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
		CROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	T Théories chimiques.
		LANQUINE.....	Géologie.
		VALIBON.....	Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A la mémoire du Professeur JEAN THOVERT
mon Maître disparu.



Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Lyon, pendant les années 1933 et 1934. C'est grâce à la bienveillance et aux conseils éclairés de mon Maître très regretté, M. le Professeur J. Thover, que j'ai pu le mener à bonne fin.

J'ai passé ensuite à l'Institut physico-technique de Lénin-grad, dont une des Sections est spécialisée dans l'étude des semi-conducteurs, le premier semestre de l'année 1935. C'est là que j'ai rédigé, sous sa forme définitive, l'exposé qu'on va lire, après avoir utilement complété mes connaissances théoriques dans ce domaine de la Physique moderne. Je suis heureux d'exprimer à cette occasion à M. le Professeur A. F. Joffé, Directeur de l'Institut physico-technique et Membre de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., la reconnaissance que je lui dois. Je remercie tout particulièrement M. le Professeur J. Frenkel et M. le Professeur H. Fröhlich pour le bénéfice que j'ai retiré de nombreuses discussions sur les questions théoriques qui se posaient, à propos de certains résultats expérimentaux.

Je remercie Monsieur le Président de la Caisse Nationale des Sciences, Monsieur le Professeur A. Cotton et Monsieur le Professeur P. Langevin, dont la Bienveillance m'a permis de poursuivre ces recherches.

CONTRIBUTION A LA THÉORIE DES PHÉNOMÈNES PHOTOÉLECTRIQUES AUX SURFACES LIMITES DES SEMI-CONDUCTEURS ÉLECTRONIQUES

Par GEORGES LIANDRAT,
Agrégré de l'Université.
Boursier de Recherches

INTRODUCTION

§ 1. **Semi-conducteurs électroniques.** — On connaît un grand nombre de corps solides cristallisés qui sont, à la température ordinaire, des semi-conducteurs électroniques ⁽¹⁾. Aux basses températures, les électrons de valence y occupent complètement les niveaux énergétiques inférieurs et s'y comportent comme des électrons liés, incapables de se déplacer dans un champ électrique. Sous l'action de l'agitation thermique du réseau, quelques électrons reçoivent l'énergie nécessaire pour passer dans la bande supérieure de niveaux d'énergie, où chaque électron est libre comme dans un métal, c'est-à-dire libre en ce sens qu'il est prisonnier dans le cristal, sans faire partie d'aucun atome déterminé du réseau cristallin. Tant que reste très faible le nombre des électrons situés dans cette bande des niveaux

⁽¹⁾ M. A. H. WILSON. *Actualités Scientifiques et Industrielles* (Hermann), n° 82, Paris, 1934; B. GUDDEN. *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* (Springer), Bd. XIII, Berlin, 1934, pp. 223-256; A. F. JOFFÉ. *Actualités Scientifiques et Industrielles* (Hermann), n° 202, Paris, 1935.

libres, la statistique de Fermi se confond pour eux avec la statistique de Maxwell-Boltzmann, et l'on peut, par conséquent, calculer la concentration d'équilibre comme on le ferait s'il s'agissait d'un équilibre chimique. Elle varie, en fonction de la température absolue T , suivant la relation :

$$(1) \quad n = n_0 T^{\frac{3}{2}} \exp \left(- \frac{u}{2kT} \right)$$

dans laquelle u représente l'énergie qui, aux températures peu élevées, sépare la bande des niveaux occupés de la bande des niveaux libres. Nous l'exprimerons toujours, conformément à l'habitude, au moyen du nombre de volts φ qui lui correspond si l'on pose $u = e\varphi$. La démonstration n'est valable que si le semi-conducteur est encore très éloigné de l'état métallique, c'est-à-dire n beaucoup plus petit que le nombre des atomes. La formule (1) n'est donc écrite que pour des valeurs faibles du rapport $\frac{2kT}{u}$; le facteur exponentiel croît extrêmement vite en fonction de T .

§ 2. Effet photoélectrique intérieur. — L'énergie u peut être apportée aussi par un quantum de lumière d'énergie $h\nu$ au moins égale à u . On observe alors un effet de photoconductivité ou effet photoélectrique intérieur. Il est infiniment probable que *chaque quantum absorbé* fait passer *un électron* dans la bande des niveaux de conductibilité. Mais cela ne veut pas dire qu'il soit toujours facile de réaliser des conditions expérimentales qui permettent de recueillir presque tous les photoélectrons. On peut y parvenir cependant, parce que, dans un réseau presque partout constitué par des atomes non ionisés, les électrons ne retombent sur les niveaux inférieurs, qu'après avoir subi un très grand nombre de chocs ⁽¹⁾.

Il se produit, d'autre part, très souvent, une augmentation

(1) A. F. JOFFÉ. *Loc. cit.*, p. 50.

de conductivité dont une partie persiste très longtemps après que l'action de la lumière a cessé : les photoélectrons ne retournent pas directement sur les niveaux normaux. C'est ce que l'on appelle l'effet secondaire.

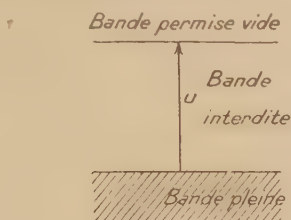


Fig. 1. — Schéma des niveaux électroniques dans un cristal isolant.

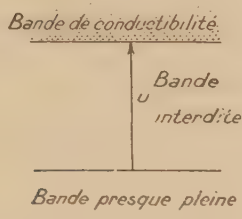


Fig. 2. — Schéma des niveaux électroniques dans un cristal semi-conducteur.

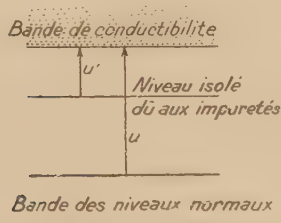


Fig. 3. — Schéma des niveaux électroniques dans un cristal contenant des impuretés.

§ 3. Rôle des impuretés. — Il arrive souvent que des atomes étrangers au réseau cristallin régulier, déterminent,

soit par eux-mêmes, soit par suite des déformations locales qu'ils imposent à ce réseau, l'apparition de niveaux isolés, séparés de la bande des niveaux de conductibilité par une distance u' , notablement inférieure à u . Il en résulte une conductivité supplémentaire qui peut dépasser beaucoup celle de la substance pure, même si le nombre des atomes étrangers est relativement faible. Cela provient du fait que l'énergie u ou u' figure dans le facteur exponentiel de la relation (1), traduisant la répartition maxwellienne de l'énergie d'agitation thermique entre les atomes du réseau. L'action photoélectrique, par contre, s'attaque, avec une égale probabilité, à n'importe quel électron lié, sous la seule condition que l'énergie de liaison soit inférieure au quantum $h\nu$ de la radiation agissante. Il en résulte que la sensibilité photoélectrique, peu modifiée dans l'ensemble, se trouve seulement prolongée du côté des grandes longueurs d'onde, avec un second maximum peu marqué. Cela suffit pour qu'il ne soit plus possible de fixer la position du seuil photoélectrique correspondant au phénomène principal. Ce cas complexe est peut-être le plus fréquent; c'est en tous cas celui de l'oxyde cuivreux, avec l'oxygène en excès comme impureté active.

§ 4. Effet de photoémission aux surfaces-limites. — On a observé récemment, dans les semi-conducteurs électroniques, une série de phénomènes photoélectriques remarquables : 1^o émission photoélectrique aux surfaces-limites, lorsque le semi-conducteur est séparé d'une électrode métallique par une couche mince de haute résistivité ; 2^o effet photomagnéto-électrique de Kikoïne et Noskow ; 3^o effet de volume dans les monocristaux (effet Dember). Chacun d'eux constitue un complexe de phénomènes, que l'on doit chercher à réduire à des phénomènes simples connus. C'est ce que nous allons faire pour le premier, dont l'utilisation est entrée dans la pratique courante des laboratoires et de l'industrie avec les

photoéléments à couche de barrage ⁽¹⁾. On l'a observé avec l'oxyde cuivreux, le sélénium, le carbure de silicium et, plus récemment, avec certains sulfures métalliques. Nous verrons qu'il s'agit d'un phénomène comparable à l'effet photoélectrique extérieur des métaux, mais avec un rendement quantique du même ordre que celui que l'on observe dans les phénomènes photoélectriques intérieurs. .

§ 5. Etat de la question. — Les photoéléments à couche de barrage présentent un très grand intérêt technique. Il est donc peut surprenant qu'ils aient été inventés plusieurs fois, plus ou moins simultanément, puis perfectionnés et étudiés, dans une série de laboratoires rattachés à l'industrie. Dans une étude parue dans la *Revue Générale de l'Electricité* ⁽²⁾, j'ai essayé d'en retracer l'historique et analysé à peu près toutes les publications qui ont contribué au développement de la question, au double point de vue scientifique et technique. Mais si l'on voulait s'en tenir à celles qui ont permis de réaliser un pas en avant considérable et définitif dans la compréhension théorique du phénomène, la bibliographie pourrait sans doute être réduite aux travaux de Schottky et de ses collaborateurs, parmi lesquels, en premier lieu, Auwers et Kerschbaum. Il était nécessaire

⁽¹⁾ L'accord n'est pas fait sur le choix du terme. On doit préférer *photoélément* (Selényi), à *cellule* qui sert à désigner déjà trop de choses différentes. *Couche de barrage* est la traduction du terme *Sperrschicht* (Schottky) qu'on peut traduire aussi par *couche d'arrêt*. Il faut rejeter expressément le terme *photovoltaïque* qui depuis longtemps désigne un groupe complexe de phénomènes photoélectrochimiques ; il faut rejeter aussi toute expression susceptible de faire croire à l'existence d'un lien de causalité entre les propriétés *déetectrices* et les propriétés *photoélectriques* du système. Le mot *barrage* (*Sperre*) n'est peut-être pas, à ce point de vue, à l'abri de toute critique. Mais on ne peut pas répéter toujours : *photoélément à couche limite de haute résistance*. Il suffirait de dire *photoélément*.

⁽²⁾ G. LIANDRAT. *R. G. E.*, 35, 1934, pp. 415-424 et 467-473.

de reprendre complètement la question, exactement au point où ils l'avaient laissée. Plusieurs dizaines de publications avaient, dans l'intervalle, apporté un grand nombre de résultats expérimentaux et quelques idées, mais elles n'avaient guère contribué à résoudre, ni même à poser correctement le reste du problème. La confusion était complète. D'après l'un, il fallait renoncer à la théorie de Schottky ; la couche limite ne jouait aucun rôle et l'on devait considérer le phénomène comme un effet de volume, analogue à l'effet Dember. D'après l'autre, au contraire, il s'agissait d'un phénomène d'émission rigoureusement superficiel (malgré que le rendement quantique y fût très élevé !) et le travail de sortie des électrons du semi-conducteur dans la couche limite était susceptible de varier d'une foule de manières, en particulier avec l'intensité de l'éclairement. Ou bien encore il ne s'agissait que d'un effet photoélectrique interne, localisé dans le semi-conducteur, à moins que ce fût dans la couche limite, mais en tout cas il n'y avait pas lieu d'envisager, entre le semi-conducteur et la couche de barrage, l'existence de rien d'analogue à un travail de sortie.

§ 6. La théorie de Schottky. — Schottky, Auwers et Kerschbaum n'ont pas développé notablement leurs idées au delà d'une sorte de schéma électrotechnique, visant à représenter le fonctionnement d'un photoélément à l'oxyde cuivreux, sans pousser très loin la discussion du problème photoélectrique proprement dit.

Au contact de l'oxyde cuivreux et d'un métal, il se forme, dans certaines conditions, une pellicule très mince de résistance élevée (*Sperrschicht*). Elle fonctionne comme un redresseur, le sens de passage facile étant toujours celui, où les électrons vont du métal au semi-conducteur. Il s'agit seulement d'une courbure de la caractéristique, sans discontinuité à l'origine ; on peut toujours s'arranger pour que les propriétés rectifiantes ne jouent qu'un rôle négligeable, en

opérant avec des différences de potentiel suffisamment petites. Si, en respectant cette condition, on mesure au pont de Wien, la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance de l'élément, pour une série de fréquences pures, dans le domaine musical, on constate que l'extrémité du vecteur impédance décrit un diagramme circulaire, caractéristique du condensateur shunté. La couche limite se comporte comme un condensateur dont le diélectrique possède une certaine conductivité⁽¹⁾. De la valeur de la capacité (environ un dixième de microfarad par centimètre carré), on déduit que son épaisseur est comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} cm, suivant l'hypothèse que l'on fait sur la constante diélectrique.

La couche limite est formée simplement d'oxyde cuivreux pur, exempt d'oxyde cuivrique⁽²⁾. Elle se forme si l'on décape la surface au moyen d'un acide, ou bien encore sous l'action d'un réducteur. C'est une réduction qui a lieu, au contact du cuivre, lorsque la couche d'oxydure est obtenue, par oxydation directe, sur une plaque-mère de cuivre⁽³⁾. C'est ce que l'on réalise mieux encore si l'on dépose sur l'oxydure un film métallique par pulvérisation cathodique dans une atmosphère d'hydrogène raréfié⁽⁴⁾; on obtient alors une couche de barrage de très haute résistance, *sensiblement ohmique* dans un large intervalle de tensions : *les propriétés rectifiantes et les propriétés photoélectriques ne sont pas liées solidairement*.

Si l'on éclaire la couche limite, soit à travers une électrode métallique transparente, soit à travers l'oxyde cuivreux

(1) W. SCHOTTKY et W. DEUTSCHMANN. *Phys. Zeit.*, 30, 1929, pp. 839-846.

(2) W. SCHOTTKY, R. STORMER et F. WAIBEL. *Zeit. f. Hochfrequenztechnik*, 37, 1931, pp. 162-175 et 176-187; F. WAIBEL et W. SCHOTTKY. *Naturwiss.*, 20, 1932, p. 297; *Phys. Zeit.*, 33, 1932, pp. 583-585.

(3) F. ROTHER et H. BOMKE. *Zeit. f. Phys.*, 81, 1933, pp. 771-775.

(4) M. BORISSOW, G. SINELNIKOW et A. WALTHER. *Sow. Phys.*, 3, 1933, pp. 146-169.

(transparent dans le rouge et l'infra-rouge), des photoélectrons provenant des couches superficielles du semi-conducteur ⁽¹⁾, traversent la couche limite et pénètrent dans le

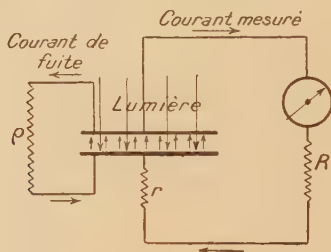


Fig. 4. — Schéma d'un photoélément.
 ρ résistance de la couche limite ;
 r résistance du semi-conducteur ;
 R résistance extérieure.

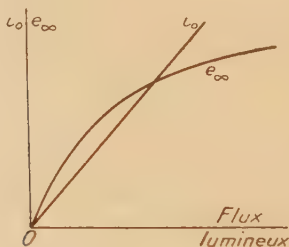


Fig. 5. — Variation du courant de court-circuit i_0 et de la différence de potentiel en circuit ouvert e_∞ , en fonction du flux lumineux.

métal qui se charge négativement. La résistance de la couche de séparation atteignant tout au plus quelques milliers d'ohms, une partie du courant photoélectrique revient dans le semi-conducteur directement. Si la résistance de la couche de barrage est très grande devant la résistance totale du

⁽¹⁾ W. SCHOTTKY. *Phys. Zeit.*, **31**, 1930, pp. 913-926 ; *Zeit. f. tech. Phys.*, **11**, 1930, pp. 458-461.

circuit extérieur (y compris la couche épaisse semi-conductrice et les électrodes), on peut mesurer un courant de court-circuit i_0 , sensiblement égal à l'émission photoélectrique totale. La différence de potentiel en circuit ouvert e_∞ représente la chute de potentiel du courant photoélectrique total à travers la couche de barrage, lorsqu'il revient tout entier dans le semi-conducteur, sous forme de courant de conduction dans cette couche (¹).

§ 7. La question fondamentale. Comment la résolvent Auwers et Kerschbaum et comment on pourrait la résoudre définitivement en vérifiant la relation d'Einstein. — Ces affirmations signifient que l'on compare le fonctionnement du photoélément à celui d'une cellule photoélectrique dont les électrodes seraient réunies par une résistance de fuite. Mais on pourrait aussi imaginer qu'il fonctionne comme une pile de concentration, le rôle du phénomène photoélectrique étant d'y créer et d'y entretenir une modification d'équilibre. Les raisons fournies par Auwers et Kerschbaum, en faveur de la première interprétation, constituent une élégante et presque trop ingénieuse argumentation. Ils appliquent au photoélément la théorie des dipôles, utilisée en électrotechnique, et posent la question de la façon suivante : peut-on le remplacer par un dipôle contenant une « source équivalente de courant », ou par un dipôle contenant une « source équivalente de force électromotrice » ? Autrement dit : faut-il considérer e_∞ comme une force électromotrice ou comme la chute de potentiel provoquée par un certain courant ? Avec un système de résistances ohmiques, aucune mesure électrique faite à l'extérieur du système ne pourrait fournir de réponse à cette question. Mais précisément, l'une des résistances n'est pas ohmique, et cela se traduit par les consé-

(¹) O. v. AUWERS et H. KERSCHBAUM. *Ann. der Phys.*, 7, 1930, pp. 129-175.

quences suivantes : *a*) le courant de court-circuit est rigoureusement proportionnel à l'éclairement ; *b*) la différence de potentiel en circuit ouvert croît beaucoup moins vite ; *c*) la courbe $i_0 = f(e_\infty)$ reproduit assez fidèlement, au début, la caractéristique du redresseur non éclairé. Si les deux courbes s'écartent ensuite, on peut l'attribuer à une modification de la résistance de la couche limite sous l'action de la lumière. Tel est le raisonnement qui, d'après Auwers et Kerschbaum, suffit pour établir que le courant de court-circuit est seul en rapport direct avec le phénomène photoélectrique primaire.

Mais si l'on reprend toutes les mesures avec un photoélément peu rectifiant, on ne peut plus attribuer du tout la variation non linéaire de e_∞ à la forme de la caractéristique de la couche de barrage dans l'obscurité. Si l'on avait su plus tôt obtenir des photoéléments peu détecteurs, personne n'eût accepté comme preuve la coïncidence grossière de deux courbes relatives à certains éléments, doués d'une propriété particulière, accessoire et défavorable.

Le développement des idées de Schottky, Auwers et Kerschbaum ne pouvait donc pas être obtenu sans qu'une preuve nouvelle et irréfutable fût fournie en faveur du point de vue de l'émission photoélectrique. Il fallait mesurer directement l'énergie cinétique des photoélectrons lancés à travers la couche limite, et vérifier la relation d'Einstein entre la valeur maxima de cette énergie et la fréquence de la lumière. Perucca et Deaglio ⁽¹⁾, puis Körösy et Selényi ⁽²⁾, avaient tenté par des voies très détournées, d'obtenir dans ce sens quelques indications qualitatives. La mesure directe apparaissait comme impossible, à cause des variations de conductivité de la couche limite, sous l'action de l'éclairement.

⁽¹⁾ E. PERUCCA et R. DEAGLIO. *Zeit. f. Phys.*, **72**, 1931, pp. 102-115.

⁽²⁾ F. v. KÖRÖSY et P. SELÉNYI. *Ann. der Phys.*, **43**, 1932, pp. 703-724 ; *Phys. Zeit.*, **34**, 1933, pp. 716-718.

PREMIÈRE PARTIE

Choix du sélénium. Étude préliminaire.

§ 8. Le cas de l'oxyde cuivreux est un cas complexe. — Si l'on examine la forme de la courbe spectrale de sensibilité des photoéléments à l'oxyde cuivreux ⁽¹⁾, on voit qu'elle décèle la superposition d'une émission photoélectrique principale et d'une émission moins intense, qui prolonge la sensibilité dans l'infra-rouge et doit être attribuée aux atomes d'oxygène en excès. Il est donc impossible de fixer de façon précise la position de la longueur d'onde limite de l'émission photoélectrique principale. C'est là une difficulté fondamentale.

§ 9. Les avantages du sélénium. — Avec un photoélément au sélénium, la courbe spectrale de sensibilité ne présente

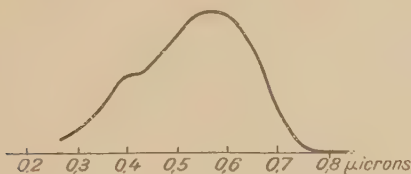


Fig. 6. — Courbe spectrale de sensibilité d'un certain photoélément au sélénium.

aucun incident, du côté des grandes longueurs d'onde ; elle tombe à zéro aux environs de 0 μ . 80. La figure 6 reproduit

⁽¹⁾ B. LANGE. *Naturwiss.*, 19, 1931, pp. 525-530 ; P. AUGER et C. LAPIQUE. *C. R.*, 193, 1931, pp. 319-321 ; L. DUBAR. *C. R.*, 193, 1931, pp. 359-661 ; I. W. KURTSCHATOW et C. D. SINELENIKOW. *Sow. Phys.*, 1, 1932, pp. 23-41.

celle du photoélément sur lequel ont porté les mesures définitives qui seront décrites dans ce travail. Elle a été déterminée soigneusement, au laboratoire de Physique de l'Université de Lyon, par Mlle R. Schwégler.

Certains auteurs semblent avoir obtenu des sensibilités allant un peu au delà, mais il est probable qu'elles provenaient d'additions de tellure, faites dans le but d'augmenter la sensibilité totale en lumière blanche. Il suffit, en tous cas, qu'après quelques expériences préliminaires, nous fassions porter toutes les mesures précises sur un seul et même photoélément bien défini. La sensibilité, au milieu du spectre visible, est au moins six fois plus grande qu'avec l'oxyde cuivreux. On peut atteindre, en lumière blanche de température de couleur 2900° K, 300 microampères par lumen. Si l'on évalue à 50 0/0 la proportion de lumière perdue par réflexion et absorption dans le film métallique, et par réflexion à la surface du semi-conducteur, on peut déduire de ces données l'ordre de grandeur du rendement quantique au maximum de sensibilité. On trouve des valeurs peu inférieures à 0,5, qui doit être considéré comme la limite supérieure, en l'absence de tension auxiliaire, si l'on admet l'isotropie du phénomène primaire.

L'effet photoélectrique des couches limites n'a été observé avec le carbure de silicium, que d'une façon irrégulière, en certains points sensibles de fragments polycristallins. La constatation du phénomène avec le sulfure d'autimoine n'a pas même encore fait l'objet d'une communication dans la presse scientifique. Il fallait donc prendre le sélénium, en l'absence, sans doute provisoire, de tout autre possibilité.

§ 10. Fabrication d'un photoélément au sélénium. — On dépose d'abord sur une plaque de fer une couche très mince de sélénium amorphe. Puis on transforme le sélénium amorphe isolant en sélénium métallique, par un recuit très prolongé, un peu au-dessous de 200° C. Ce traitement fait

disparaître toute résistance anormale au contact du fer, lorsqu'il est prolongé pendant plusieurs heures. Il est probable que la couche isolante recouvre dès ce moment la surface libre, indépendamment de l'opération suivante. On dépose alors, par pulvérisation cathodique, un film d'argent transparent qui constitue la cathode du photoélément (pour une cellule photoélectrique fonctionnant avec une source auxiliaire de tension, on appelle au contraire cathode, l'électrode qui émet les photoélectrons). Ces opérations ne fournissent guère qu'une ou deux fois sur dix, un élément de haute sensibilité. Les raisons de cette irrégularité sont inconnues. La nature de la couche limite est également inconnue. Mais son existence est un fait concret : des mesures de capacité permettent d'évaluer son épaisseur, et l'on trouve, comme pour l'oxyde cuivreux, environ 10^{-5} cm ⁽¹⁾.

§ 11. — Identité des phénomènes généraux dans les photoéléments au sélénium ou à l'oxyde cuivreux. — Le cas du sélénium n'ayant pas fait l'objet d'une étude aussi complète que celui de l'oxyde cuivreux, j'ai d'abord refait avec soin une série de mesures, dont il n'y a lieu de mentionner que le résultat : tout se passe qualitativement comme dans les photoéléments à l'oxyde cuivreux à effet de paroi antérieure. On ne doit signaler que deux particularités : a) Une couche de sélénium métallique d'une dizaine de microns, est parfaitement opaque dans tout le spectre visible et bien au delà. Cela exclue les complications que l'on peut observer avec l'oxydure en lumière rouge (effet de paroi postérieure, par exemple, avec inversion du courant dans certains cas) ; b) La conductivité de la couche limite augmente beaucoup sous l'action de la lumière, mais moins vite que proportionnellement à l'intensité de l'éclairement. Une certaine partie

(1) L. A. Wood. *Rev. of Sc. Instr.*, 4, 1933, pp. 434-439.

de cette modification persiste pendant des heures, après que l'action de la lumière a cessé. Ce sont là des caractères identiques à ceux de la photoconductivité du sélénium, et plus généralement, ce sont ceux des phénomènes secondaires de photoconductivité.

§ 12. Le phénomène photoélectrique primaire ne peut avoir lieu que dans une proportion infime au sein de la couche limite, et cependant les variations observables de la résistance ne peuvent être que celles de la couche limite. — Même dans la région spectrale où l'absorption est maxima, la lumière ne saurait être absorbée complètement que dans une couche près de cent fois plus épaisse que la couche limite. Le nombre des électrons libérés par la lumière dans cette couche est donc nécessairement petit vis-à-vis du nombre des électrons libérés dans les couches superficielles du semi-conducteur.

Mais il ne suffit pas de comparer les *nombre absolus* d'électrons libérés ici et là. Il faut encore évaluer l'ordre de grandeur des *variations relatives* de conductibilité, qu'un même surplus d'électrons peut entraîner, respectivement, dans un bon semi conducteur et dans un semi-conducteur presque isolant. Dans un photoélément au sélénium, la résistance de la couche de barrage, rapportée à 1 cm^2 , peut atteindre 50 000 ohms à la température ordinaire. Pour une épaisseur de 10^{-5} cm , cela correspond à une conductivité de l'ordre de 10^{-10} mhos . La conductivité du sélénium lui-même est un million de fois plus élevée et la résistance de la couche semi-conductrice ne dépasse pas, par suite, quelques dizaines d'ohms. Si ces deux résistances se trouvent placées en série, les variations de résistance que l'on peut observer, sous l'action de la lumière, sont donc exclusivement celles de la couche de haute résistivité, même si les deux couches sont entièrement traversées par la

lumière. Et si la lumière n'atteint que les régions superficielles du semi-conducteur, il en est ainsi *a fortiori* ⁽¹⁾.

§ 13. Caractéristique de la couche de barrage et caractéristique totale du photoélément. — Si nous avons besoin de connaître non seulement les variations de courant, mais aussi la valeur absolue de la différence de potentiel établie entre les faces de la couche de barrage, nous devons apporter à la différence de potentiel totale établie entre les électrodes, une correction pour tenir compte de la chute de potentiel dans le semi-conducteur. Il peut même exister une seconde couche limite de haute résistivité sur la face postérieure. Il serait possible de déduire péniblement ces corrections d'une étude complète des caractéristiques ⁽²⁾. Mais si l'on désire connaître entièrement le schéma équivalent, il est indispensable de construire le diagramme d'impédance vectorielle, à partir de mesures faites au pont de Wien, dans un large domaine de fréquences musicales pures. Avec des photoéléments dont le mode de fabrication n'était pas indiqué, mais dont on laissait entendre qu'ils étaient à base de sélénium, Wood ⁽³⁾ avait obtenu ainsi des diagrammes dont il n'avait pas pu donner une interprétation simple. J'ai montré que l'on pouvait rendre compte des résultats de Wood en admettant précisément l'existence d'une seconde

⁽¹⁾ Notons en passant que cette remarque explique encore pourquoi l'on ne peut plus recueillir qu'une petite fraction du courant photoélectrique, lorsque le photoélément est porté à la température de l'air liquide : la résistance de la couche de barrage *éclairée* devient faible devant les résistances parasites intérieures. C'est dans ce sens seulement que l'on pourrait accepter l'interprétation proposée par A. MITTMANN [*Zeit. f. Phys.*, 88, 1934, pp. 366-371], et non pas dans le sens qui laisserait supposer, pour la couche limite, un coefficient de température plus petit que celui du semi-conducteur, en contradiction avec la théorie des semi-conducteurs électroniques (voir § 26).

⁽²⁾ J. P. MASLAKOWETZ. *Journal tekhnitcheskoï Fiziki*, 3, 1933, pp. 377-387.

⁽³⁾ L. A. Wood. *Loc. cit.*

couche de barrage sur la face postérieure. Il a fallu résoudre pour cela un problème de géométrie vectorielle qui, à ma connaissance, n'avait pas été traité en électrotechnique, sans doute parce que l'on n'avait pas songé qu'il pût présenter le moindre intérêt : détermination du diagramme d'impédance vectorielle d'un système de deux condensateurs shuntés placés en série, et calcul des quatre constantes du système à partir du diagramme. La discussion de cet essai théorique a été donnée dans le *Journal de Physique* ⁽¹⁾. Nous reparlerons de l'intérêt très grand que pourrait présenter, pour des raisons tout autres, l'étude d'un photoélément en courant alternatif, en fonction de la température. Mais le problème de la détermination du schéma équivalent complet ne présentait pas, en soi, un intérêt susceptible de justifier des mesures qui exigeaient une installation extrêmement coûteuse (appareils utilisés en téléphonométrie). On peut admettre que la chute de potentiel, presque tout entière, a bien lieu dans la couche de barrage, lorsque les éléments sont fabriqués avec une couche de sélénium peu épaisse, déposée sur une plaque de fer et très longtemps recuite à la température de 200° C.

Cette hypothèse trouve une première justification dans le fait suivant : les photoéléments du type étudié par Wood se distinguaient par des effets de fatigue très prononcés, qui sont beaucoup moins accentués si l'on prépare les éléments comme nous l'avons expliqué. Ils disparaissent même, pratiquement, pourvu que la résistance du circuit extérieur soit très faible, et ne reparaissent que si l'intensité de l'éclairement devient énorme. Si nous refusons d'admettre que ces effets d'inertie proviennent du phénomène photoélectrique primaire, il faut les attribuer aux variations de la résistance de la couche de barrage ⁽²⁾. Le fait de réduire la résistance

(1) G. LIANDRAT. *Journ. de Phys.*, 5, 1934, pp. 179-183.

(2) G. LIANDRAT. *Comptes Rendus*, 199, 1934, pp. 1394-1395.

du circuit extérieur ne peut en éliminer l'influence que s'il n'existe pas de résistance notable en série avec celle de la couche de barrage. Cet argument n'est pas très décisif, mais on peut s'en passer. L'hypothèse sera justifiée *a posteriori* ; les mesures que je vais décrire ont conduit en effet à la vérification de la loi d'Einstein, avec une valeur correcte pour la constante de Planck, malgré que j'aie renoncé à apporter la moindre correction aux différences de potentiel établies entre les deux électrodes métalliques.

DEUXIÈME PARTIE

Étude de la caractéristique du côté des différences de potentiel retardatrices.

§ 14. Forme générale de la caractéristique du côté des tensions retardatrices (métal négatif). — Pour représenter le comportement d'un photoélément auquel on applique des différences de potentiel auxiliaires, il est commode de tracer sur un même graphique ⁽¹⁾ la caractéristique d'obscu-

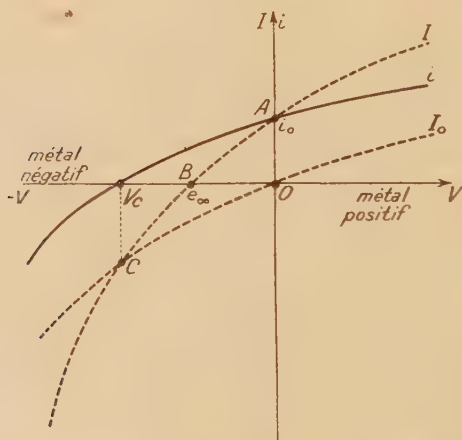


Fig. 7. — Caractéristiques d'un photoélément.

I_0 : caractéristique d'obscurité;

I : caractéristique de l'élément lorsqu'il reçoit un certain flux lumineux;

$i = I - I_0$: caractéristique photoélectrique.

⁽¹⁾ O. v. AUWERS et H. KERSCHBAUM. *Loc. cit.*, p. 171. Nous disposons les axes autrement que Auwers et Kerschbaum, pour que le courant de photoémission soit compté positivement. Il en résulte des conventions de signes qui resteront uniformes d'un bout à l'autre de cet exposé.

rité $I_0 = f_0(V)$ et la caractéristique du photoélément éclairé $I = f(V)$. Le point ($V = 0$, $I = i_0$) représente le courant de court-circuit; le point ($V = e_\infty$, $I = 0$) représente la différence de potentiel en circuit ouvert. Beaucoup d'expérimentateurs n'ont envisagé le fonctionnement d'un photoélément que sous la forme d'un débit de courant I dans un circuit extérieur de résistance R , sans autre différence de potentiel que celle qui résulte de la chute de tension $V = RI$ dans la résistance extérieure. Cela veut dire qu'ils se sont bornés à étudier la portion AB de la caractéristique. Ils ont utilisé généralement d'autres diagrammes, mais il est facile de représenter chacun de leurs points expérimentaux sur nos graphiques, en menant à partir de l'origine une droite de coefficient angulaire égal à $-\frac{1}{R}$.

Il est beaucoup plus intéressant d'étudier d'une façon générale, la caractéristique du courant photoélectrique $i = f(V)$, qui représente comment varie la différence $i = I - I_0$, en fonction de la tension appliquée entre le métal et le semi-conducteur.

Sous l'action d'une différence de potentiel négative (métal négatif), le courant photoélectrique décroît rapidement. Il s'annule et *change de sens* en un point d'abscisse V_c . Il augmente ensuite de plus en plus vite en valeur absolue, beaucoup plus vite encore que le courant d'obscurité. Mais *il ne s'agit plus du phénomène de photoémission*; le courant que l'on observe alors présente tous les caractères des courants secondaires de photoconductivité; il ne prend qu'au bout d'un certain temps sa valeur définitive et subsiste en partie pendant des heures, après que l'action de la lumière a cessé. Au delà de 1 volt, on ne peut même plus le mesurer correctement: la température de la couche de barrage s'élève de plus en plus sous l'action de la chaleur dégagée par le passage du courant, et sa conductivité augmente indéfiniment. Si l'on cherche à prolonger l'expé-

rience, le résultat en est toujours une diminution considérable et irréversible de la résistance de la couche de barrage. Le photoélément est mis hors d'usage : il conserve à peu près la même sensibilité en court-circuit, mais la sensibilité en volts (ou en watts) diminue considérablement : *la détérioration de la couche de barrage ne supprime pas le phénomène photoélectrique, mais seulement la possibilité d'en utiliser l'énergie dans le circuit extérieur.*

Par comparaison avec des observations faites sur des redresseurs ⁽¹⁾, ou sur des lames cristallines photoconductrices ⁽²⁾, on peut considérer comme certain que la destruction de la couche de barrage est due à une décharge disruptive liée à l'élévation de température.

§ 15. Le point d'inversion du courant photoélectrique. Cas de l'oxyde cuivreux et cas du sélénium. — Le point d'inversion ($V = V_c$, $i = 0$) représente évidemment la compensation de deux courants égaux dirigés en sens inverse. Il serait absurde de lui attribuer une autre signification. Pour le déplacer, il suffit de modifier la température. Il dépend, en général, de l'intensité de l'éclairement. *Dans le cas du sélénium*, le courant de photoconductivité augmente beaucoup plus lentement que le phénomène photoélectrique primaire qui le détermine (§ 11) : son importance doit donc reculer devant celle du courant de photoémission, lorsque l'intensité de l'éclairement augmente, et par suite, *le point de compensation se déplace du côté des potentiels négatifs croissants.* Mais au contraire, *dans le cas de l'oxyde cuivreux*, le courant de photoconductivité croît à peu près aussi vite que le courant de photoémission : il en résulte que la position du point C reste sensiblement indépendante de

(¹) D. NASLEDOW et L. NEMENOW. *Sov. Phys.*, 2, 1932, pp. 128-145.

(²) I. GOLDMAN et B. WUL. *C. R. de l'Ac. des Sc. de l'U.R.S.S.*, 4, 1935, pp. 364-365.

l'intensité de l'éclairement, comme le montre l'expérience ⁽¹⁾. Elle n'en acquiert pas pour cela plus d'importance. Le potentiel V_c ne mesure certainement pas l'énergie cinétique maxima des photoélectrons : les valeurs que l'on obtiendrait en l'admettant sont très inférieures à celles que l'on peut déduire de la connaissance du seuil photoélectrique, en appliquant la relation d'Einstein. Il n'y a donc pas lieu

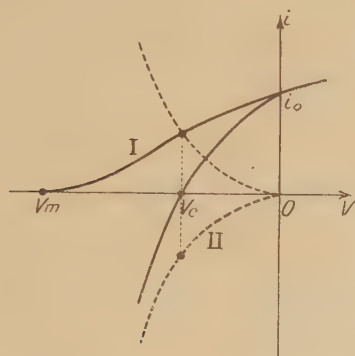


Fig. 8. — Superposition du courant de photoémission (courbe I) et du courant secondaire (courbe II).

d'examiner les hypothèses extraordinaires qui ont été envisagées pour résoudre les difficultés soulevées par Van Geel ⁽²⁾, à propos d'une question qui ne se pose pas. Nous allons montrer maintenant que l'on peut encore faire reculer le point d'inversion, si l'on opère en régime rapidement variable.

§ 16. Mesures différentielles en régime continu et en régime balistique. — Pour faire des mesures précises en lumière monochromatique de faible intensité, il est nécessaire de pouvoir mesurer directement le courant photo-

⁽¹⁾ O. v. AUWERS et H. KERSCHBAUM. *Loc. cit.*, p. 172.

⁽²⁾ W. CH. VAN GEEL, *Physica*, 1, 1934, p. 541.

électrique i , indépendamment du courant d'obscurité I , qui peut être beaucoup plus grand. Le dispositif différentiel le plus simple est un montage en pont comme celui que représente la figure 9. Il comporte deux potentiomètres placés en série et alimentés par une seule batterie d'accumulateurs, ce qui permettrait de réaliser un équilibre tout à fait indépendant des variations de la source de courant, si le photoélément possédait une caractéristique parfaitement rectiligne. On réalise, dans l'obscurité, l'égalité des potentiels aux deux extrémités du pont galvanométrique, en faisant

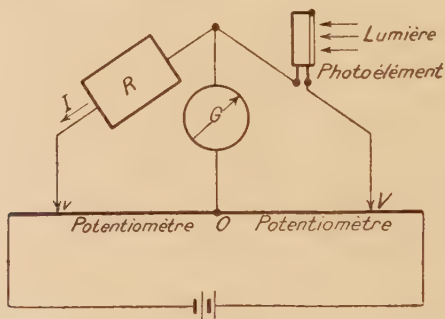


Fig. 9. — Montage différentiel en pont, permettant l'étude de la caractéristique photoélectrique pour des éclairements très faibles, en régime continu ou balistique.

varier la résistance R . La valeur du courant d'obscurité est alors donnée par $I = \frac{V}{R}$. La résistance du galvanomètre étant de l'ordre d'une dizaine d'ohms, on s'arrange, en choisissant convenablement v sur le potentiomètre de compensation, pour que R soit au moins égale à quelques milliers d'ohms. Si l'on éclaire alors le photoélément, le courant photoélectrique i passe tout entier dans le galvanomètre, à une fraction négligeable près. La lecture de la déviation fournit directement un point de la caractéristique. Du côté des potentiels négatifs, les mesures deviennent rapidement pénibles; il faut attendre après chacune d'elles,

le rétablissement de la conductivité normale, et *la durée de ce recouvrement* croît depuis *quelques minutes* jusqu'à *une ou deux heures*. Le dispositif se prête bien à l'étude de la cinétique du phénomène, si la température du photo-élément est maintenue rigoureusement constante ; les variations attribuables à la chaleur dégagée par le passage du courant, peuvent être réduites notablement si l'élément est plongé dans un bain d'éther de pétrole. Je me réserve de revenir plus tard sur des observations faites de cette manière.

Au point de vue du problème qui nous intéresse directement, le principal avantage du dispositif réside dans la possibilité de faire des *mesures balistiques*, en éclairant pendant un temps très court. On peut se servir pour cela d'un obturateur photographique, à la condition de corriger tout d'abord la graduation indiquée par le fabricant et de se rendre compte avec quelle approximation chacune des durées d'ouverture peut être reproduite. Il est facile de le faire au moyen d'une source de lumière constante, d'un galvanomètre balistique et du photoélément sans tension auxiliaire ⁽¹⁾. L'élongation maxima du spot du galvanomètre mesure la quantité d'électricité $\Delta q = i\Delta t$, et l'on peut construire la caractéristique balistique $\Delta q = f(V)$.

Si la période d'oscillation du galvanomètre ne dépasse pas quelques secondes, on observe un fait remarquable, lorsqu'on arrive *au voisinage de la tension d'inversion* V_c : le phénomène photoélectrique *se décompose visiblement en deux temps*. Pour observer le dédoublement de façon nette, il faut se placer un peu au delà de la position qu'occuperait le point d'inversion en régime permanent. Le spot se déplace d'abord dans le sens positif avec toute la vitesse que lui permet l'inertie de l'équipage mobile du galvanomètre

(1) Il semble qu'il y aurait là un procédé rapide pour étalonner les obturateurs photographiques, préférable à ceux que l'on utilise habituellement.

(élongation ab , figure 10); puis il semble vivement freiné, s'arrête et repart dans l'autre sens pour atteindre une élongation plus grande que la première (élongation ac).

Cette expérience achève de démontrer que le point C représente seulement la *compensation, en régime statique*, d'un phénomène de photoémission probablement sans

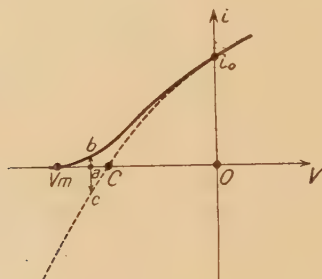


Fig. 10. — Inertie du courant secondaire ab , première déviation du galvanomètre ; ac , ou plus exactement bc , seconde déviation.

inertie et d'un phénomène secondaire de photoconductivité, que l'on doit pouvoir éliminer complètement en opérant en régime périodique, avec des fréquences faciles à réaliser.

§ 17. Mesures en régime périodique. — 17 a) *Principe*. — Le flux lumineux est modulé au moyen d'un disque tournant percé de trous, et varie suivant une loi représentée, plus ou moins exactement, par une formule telle que :

$$\varphi = \frac{\varphi_0}{2} + \frac{\varphi_0}{2} \sin 2\pi nt.$$

Nous admettons que le courant protoélectrique primaire suit sans inertie les variations du flux, du moins pour des fréquences n de l'ordre de 1 000 p. s. et même au delà. Il doit donc se décomposer en un courant continu et un courant alternatif de fréquence n que l'on peut mesurer séparément. Dans

le montage de la figure 9, il est facile de substituer au galvanomètre une résistance, dont on relie les bornes à un amplificateur de basse fréquence fonctionnant comme voltmètre.

17 b) *Modulation du flux lumineux.* — En vue d'obtenir une modulation sinusoïdale pure, j'ai réalisé un disque percé de douze trous sinusoïdaux, soigneusement tracés. Si l'on utilise une lampe dont le filament est rectiligne ou en forme de ruban rectangulaire, il est facile de faire former une image de la source sur un rayon du disque tournant; en coupant cette image, les trous laissent passer un flux dont la loi de variation, en fonction du temps, est sinusoïdale. Je me suis rendu compte ensuite que cette précaution était superflue : à partir d'une fréquence de modulation de l'ordre de 300 p. s., les courants mesurés ne dépendent plus de la fréquence, et par conséquent les harmoniques ne sauraient apporter une gêne sensible. Pour la même raison, il est inutile de connaître avec précision la fréquence de modulation. Il suffit de l'évaluer à partir de la vitesse de rotation du disque, mesurée au moyen d'un tachymètre ordinaire. On règle cette vitesse en modifiant l'alimentation du moteur au moyen d'un rhéostat. Il n'est pas nécessaire de prendre des précautions spéciales pour assurer la régularité de la vitesse de rotation, si l'amplification ne dépend pas de la fréquence. Comme cette condition était assez mal réalisée, j'ai toujours alimenté le moteur avec le courant d'une batterie d'accumulateurs de grande capacité.

17 c) *Flux lumineux constant monochromatique.* — Puisqu'il n'est pas indispensable que la modulation soit sinusoïdale, on pourrait simplifier considérablement l'installation en employant des sources lumineuses à décharge dans une vapeur métallique (mercure, sodium, cadmium), alimentées en courant alternatif de fréquence $\frac{n}{2}$ (la fréquence se trouve doublée si les électrodes sont symétriques). Elles fournissent des spectres de raies dont on peut toujours isoler

convenablement une raie intense au moyen de filtres. On supprime ainsi le disque tournant et le monochromateur. La fréquence du réseau ne suffit malheureusement pas ; il faut utiliser une génératrice de fréquence plus élevée, de l'ordre de 200 à 500 p. s. De toutes façons, il est difficile d'assurer la constance du courant alternatif qui alimente la source lumineuse. Il vaut mieux s'en tenir aux sources susceptibles d'être alimentées directement par le courant continu d'une batterie d'accumulateurs de grande capacité. Ne disposant pas d'un monochromateur de grande ouverture, capable de fournir des intensités suffisantes pour permettre l'étude des caractéristiques du côté des tensions négatives, j'ai utilisé trois raies intenses d'une lampe à vapeur de mercure en verre, à courant continu. Au moyen d'une lentille de grande ouverture, non corrigée, je faisais former une image du tube sur une fente large, derrière laquelle défilaient les ouvertures sinusoïdales du disque tournant. Le flux lumineux, repris par une seconde lentille de grande ouverture, était concentré sur le photoélément, qui se trouvait placé derrière les filtres, au fond d'une boîte aux parois noircies. Il est facile de trouver des filtres permettant de séparer complètement la raie bleue, la raie verte et la double raie jaune du spectre du mercure. On peut utiliser par exemple :

Pour la raie bleue : $0\ \mu\ 436$, filtre *Wratten*, 50 L.

Pour la raie verte : $0\ \mu\ 546$, filtres *Corning*, Yellow yellow + Didymium + Middle Aklo.

Pour la double raie jaune : $0\ \mu\ 579$, $0\ \mu\ 577$, filtres *Corning*, Red Shade Yellow + Light Aklo.

Il était indispensable de disposer aussi de lumière monochromatique rouge. J'ai utilisé simplement une lampe à ruban de tungstène avec une série de filtres *Wratten* représentant une limite de transmission très nette du côté des courtes longueurs d'onde. La sensibilité du photoélément baissant très rapidement vers la limite du spectre visible,

l'emploi d'un verre rouge remplissant cette condition, est déjà, pour cette seule raison, aussi légitime ici que dans un pyromètre optique monochromatique. Mais il existe une seconde raison pour que la netteté de la limite de transmission soit la seule condition indispensable : l'addition d'un rayonnement de fréquence *moins élevée* ne peut modifier la limite supérieure de l'énergie cinétique des photo-électrons. On peut cependant ajouter encore un filtre absorbant l'infra-rouge et le rouge extrême (verre à l'oxyde ferreux) pour limiter le rayonnement à une bande spectrale étroite car il n'est pas certain que l'addition d'une grande quantité de lumière infra-rouge soit absolument sans effet.

Au moyen d'un examen préalable au spectroscopie, j'ai choisi trois filtres rouges qui présentaient une limite de transmission particulièrement nette, définie à moins de $50 \text{ \AA}$ près et facile à mesurer (les indications portées sur le catalogue étaient loin d'être exactes) :

Wratten 29 F	coupe $\lambda < 0 \mu 605$
Wratten 70 α contrast	coupe $\lambda < 0 \mu 645$
Wratten 88 A	coupe $\lambda < 0 \mu 705$

Il est bon de remarquer qu'un monochromateur ordinaire ne permet pas d'obtenir dans le rouge une dispersion de $50 \text{ \AA}$, et que par conséquent l'emploi d'un tel appareil n'aurait pas amélioré sensiblement la bonne définition des mesures.

17 d) *Amplification et mesure du courant alternatif*. — Nous avons dit pour quelles raisons la mesure de la partie continue du courant photoélectrique devient très fastidieuse avec les différences de potentiel négatives assez élevées. Comme elle n'offre pas un très grand intérêt, on peut renoncer à la faire et remplacer le montage de la figure 9 par une disposition plus simple, représentée par la figure 11. L'amplificateur comportait un transformateur d'entrée, trois éta-

ges d'amplification et un transformateur de sortie, relié à un circuit de mesure comportant un redresseur à l'oxyde cuivreux et un milliampèremètre. Pour étalonner l'amplificateur, je procédais de la manière suivante : Le disque se trouvant tout d'abord arrêté, je faisais tomber sur le photoélément le flux lumineux maximum et mesurais le courant photoélectrique i_0 au moyen du galvanomètre. Faisant alors

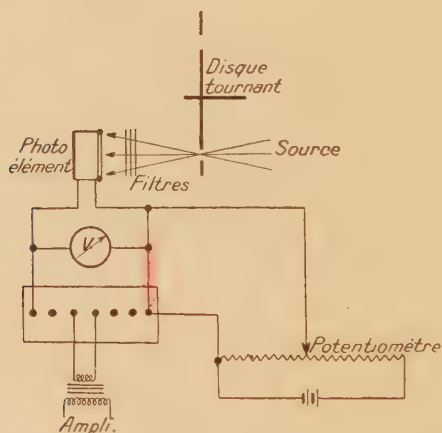


Fig. 11. — Montage pour l'étude de la caractéristique photoélectrique en régime périodique.

tourner le disque, j'obtenais, quelle que soit la vitesse de rotation, le courant $\frac{i_0}{2}$. Les conditions de court-circuit étant sensiblement réalisées, on pouvait admettre que l'amplitude de la partie alternative du courant de photoémission était aussi égale à $\frac{i_0}{2}$. Si toutefois, pour une raison quelconque (effet de capacité par exemple) cette égalité n'avait pas été exacte, cela n'aurait pas empêché que l'étalonnage restât valable en valeurs relatives. Je remplaçais alors le galvanomètre par une boîte de résistances étalonnées (de 0 ω 1 à 100 ω), munie de deux fiches reliées au transformateur d'entrée de

l'amplificateur. En déplaçant les fiches sans modifier la résistance totale, il était facile de tracer une courbe d'éta-lonnage en portant sur l'un des axes les microvolts à l'entrée, et sur l'autre les indications du milliampèremètre. L'impé-dance du circuit d'entrée était suffisante pour justifier l'em-ploi de l'amplificateur comme voltmètre.

Une fois la tension auxiliaire appliquée, on ne s'occupait plus ni du courant d'obscurité, ni de la partie continue du courant photoélectrique. Notons enfin qu'il était nécessaire de prendre les précautions usuelles (fils torsadés, blindages) pour éviter, notamment au voisinage du moteur, les forces électromotrices d'induction parasites, dans le circuit d'entrée de l'amplificateur.

17 e) *Premiers résultats.* — La caractéristique du courant photoélectrique descend très rapidement dès qu'on applique une tension dans le sens retardateur; le courant de court-circuit ne correspond visiblement pas à une valeur de satu-ration. Le courant photoélectrique ne diminue pas jusqu'à zéro; il atteint une valeur minima, puis remonte réguliè-rement; cette seconde partie de la caractéristique est sensible-ment *une droite issue de l'origine*. Ce résultat n'est pas sur-prenant: il reste le phénomène photoélectrique qui est à l'origine des modifications secondaires de conductivité de la couche de barrage. Le point qui marque la disparition attendue du courant de photoémission doit être cherché à l'endroit où la caractéristique *se raccorde* avec la droite issue de l'origine. *L'abscisse de ce point est indépendante de l'intensité de l'éclairement et de la fréquence de modu-lation*, pourvu que cette fréquence soit au moins égale à 250 p. s. Un premier calcul montre immédiatement que *cette abscisse est bien le potentiel V_m* que l'on peut déduire de la connaissance du seuil photoélectrique $\lambda_0 = 0 \text{ } \mu. 80$ en appliquant la relation d'Einstein $eV_m = h\nu - h\nu_0$.

§ 18. La précision des mesures est limitée par la diminution de résistance de la couche de barrage et par l'effet de capacité.

— Pour que les mesures aient un sens, il est essentiel que la *chute de potentiel* ait bien lieu tout entière *dans la couche de barrage*. Or cette condition est de plus en plus mal réalisée lorsque la tension augmente. A la température ordinaire et avec les intensités d'éclairement qui étaient imposées par les qualités médiocres de l'amplificateur, on ne pouvait guère dépasser 1 volt, dans le sens des tensions négatives. C'est ainsi que je n'ai jamais pu pousser jusqu'au bout la détermination de la caractéristique en lumière bleue : la tension de freinage devait se trouver aux environs de 1 v. 3, mais il était impossible d'aller jusque-là. Pour augmenter la précision des mesures on pourrait essayer d'opérer : 1° avec des flux lumineux très faibles et un meilleur amplificateur, mais on ne pourrait pas aller très loin dans cette voie : on a signalé des irrégularités étranges avec des photoéléments au sélénium pour les éclaircissements très faibles ⁽¹⁾; 2° en plongeant le photoélément dans un bain à très basse température, mais on obtiendrait ainsi la diminution de la conductivité d'obscurité, plutôt que celle de la photoconductivité, et d'autre part on augmenterait les résistances intérieures parasites (§ 12, note 1 de la page 15).

Un autre phénomène vient déformer la caractéristique, précisément au voisinage du point de raccordement. Nous admettons que l'allure des courbes observées indique la superposition d'un courant de photoémission, *essentiellement positif*, et d'un courant de photoconductivité sans inertie, dirigé *dans le sens du champ électrique*. Si ces deux courants *de sens contraires* variaient simultanément, sans aucune différence de phase, leur somme devrait nécessairement s'annuler en un certain point P ; la valeur algébrique de l'amplitude résultante serait donnée par la courbe I de la figure 12, et sa valeur absolue, correspondant

(1) H. C. HAMAKER et W. F. BEEZHOLD *Physica*, 1, 1933, pp. 119-122.

à l'intensité du courant redressé, par la courbe II. Ce n'est pas ce que fournit l'expérience. Examinons de plus près les conditions dans lesquelles on opère lorsqu'on arrive au voisinage du point de raccordement : l'impédance de la couche de barrage est réduite à quelques centaines d'ohms ; il faut augmenter la résistance extérieure, pour que le nombre des microvolts, à l'entrée de l'amplificateur, reste supérieur à la limite compatible avec la stabilité du premier

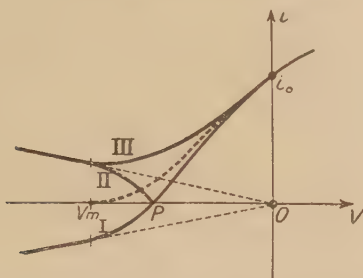


Fig. 12. — Superposition du courant de photoémission et du courant primaire de photoconductivité. Effet de capacité.

étage (shott-effet). On ne mesure donc plus le courant photoélectrique total. Supposons que l'on opère avec une résistance extérieure et une fréquence de modulation élevées : ce que l'on mesurerait alors serait une différence de potentiel alternative, égale au produit du courant photoélectrique par l'impédance complexe de la couche de barrage. Dans cette impédance, le rôle prépondérant serait joué par la capacité ; il en résulterait une différence de phase considérable entre les variations du courant de photoémission primaire et celles du courant mesuré dans le circuit extérieur. J'ai fait le calcul dans le cas-limite, différence de phase égale à $\frac{\pi}{2}$, en faisant une hypothèse simple sur la forme de la caractéristique de photoémission au voisinage du potentiel maxima. Le résultat se traduit par la courbe III de la figure 12. Les courbes II et III représentent les cas limites ; les courbes

réelles doivent avoir une forme intermédiaire, pouvant comporter un point d'inflexion un peu avant le point de raccordement. C'est ce que l'on observe sur des caractéristiques obtenues en utilisant une fréquence de modulation trop basse, de l'ordre de 100 p. s. Je n'ai remarqué ce fait qu'après coup, parce que j'avais rejeté ces courbes comme inutilisables : il apparaissait en effet, avec évidence, que le courant

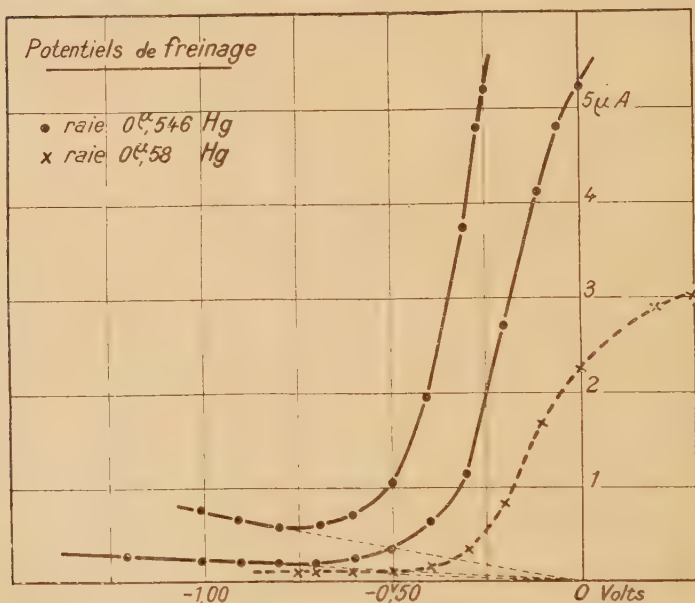


Fig. 13. — Caractéristiques photoélectriques, côté freinage, pour la raie verte et la double raie jaune de l'arc au mercure. Fréquence de modulation 300 à 1 000 p. s.

secondaire de photoconductivité n'y était pas éliminé de façon suffisante. Si l'on opère avec des fréquences de l'ordre de 500 p. s., le point d'inflexion disparaît, mais la partie la plus intéressante de la courbe reste très aplatie. Il est déjà difficile, en général, de fixer d'une manière précise, la position du point de contact d'une courbe expérimentale

avec sa tangente ; mais ici, un phénomène lié aux propriétés de la couche de barrage, vient transformer le contact simple en un contact d'ordre supérieur.

Il est donc probable qu'en perfectionnant beaucoup la technique des mesures, on n'obtiendrait pas une amélioration correspondante des résultats numériques.

§ 19. Relation d'Einstein. — La figure 13 reproduit deux courbes choisies parmi les résultats d'une série de déterminations de caractéristiques correspondant à la longueur d'onde $0\ \mu\ 546$ (raie verte de l'arc au mercure). Dans la mesure où il est possible de retrouver deux fois les mêmes

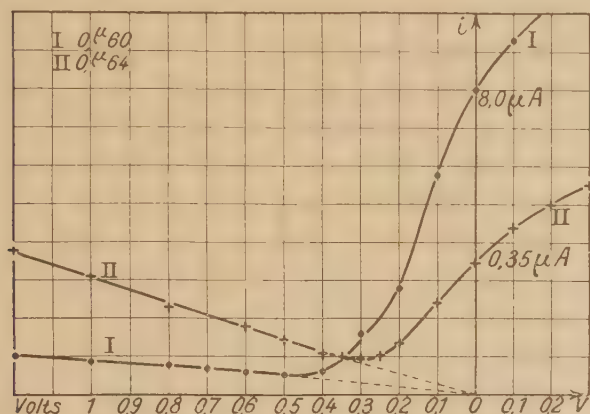


Fig. 14. — Caractéristiques photoélectriques, côté freinage, pour des radiations rouges bien délimitées du côté de courtes longueurs d'onde. Fréquence de modulation 350 p. s.

points en opérant dans les mêmes conditions, on peut dire que l'on ne modifie pas la caractéristique en faisant varier la fréquence de modulation dans l'intervalle de 300 à 1 000 p. s. Lorsqu'on fait varier l'intensité du flux lumineux, toutes les ordonnées varient proportionnellement. La seconde partie coïncide assez bien, au début, avec une droite issue de

l'origine, de coefficient angulaire proportionnel à i_0 ; le raccordement a lieu pour une tension constante, comprise entre 0 v. 75 et 0 v. 80. En lumière monochromatique jaune ou rouge, on obtient les potentiels d'arrêt correspondants, avec une approximation du même ordre (fig. 13-14).

TABLEAU I

Longueurs d'onde. .	0 μ 546	0 μ 58	0 μ 60	0 μ 64	0 μ 70
Potentiels d'arrêt . .	0 v. 77	0 v. 58	0 v. 54	0 v. 35	0 v. 20

En prenant comme unités le *volt* et le *micron*, la relation d'Einstein devient :

$$(2) \quad V_m = 1,236 \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right).$$

La figure 15 représente la variation de V_m (valeurs

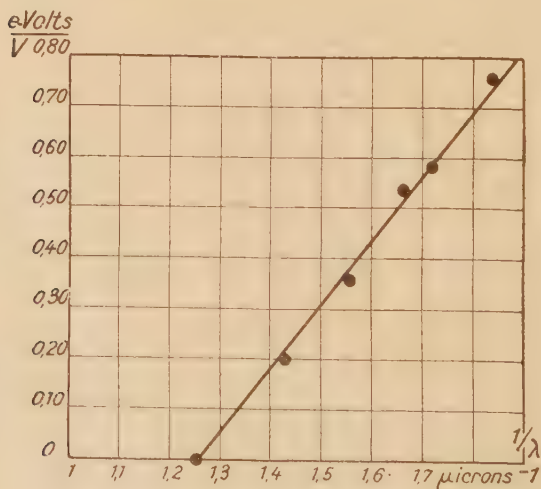


Fig. 15. — Droite d'Einstein.

moyennes du tableau) en fonction de $\frac{1}{\lambda}$. La sensibilité de l'amplificateur ne permettant pas de faire des mesures précises avec le filtre rouge très sombre ($\lambda > 0 \mu 70$), j'ai renoncé à obtenir la fréquence-limite par extrapolation de la droite d'Einstein. Faire passer la droite par le point correspondant au seuil : $\lambda_0 = 0 \mu 80$, pris sur la courbe spectrale de sensibilité, revient à faire porter la vérification sur le coefficient angulaire seulement. On trouve sur la figure un coefficient angulaire qui doit être compris entre 1,20 et 1,25, d'où, pour la constante de Planck, une valeur exacte à moins de 3 0,0 près, si l'on prend l'une des valeurs extrêmes :

$$6,3 < h \times 10^{27} < 6,6.$$

Nous n'avons fait aucune correction de « potentiel de contact ». Le système étant constitué entièrement par des conducteurs électroniques, tous les contacts doivent comporter un équilibre annulant la différence de potentiel.

TROISIÈME PARTIE

Étude de la caractéristique du côté des différences de potentiel accélératrices.

§ 20. Les caractères généraux des courants secondaires de photoconductivité font défaut du côté des tensions accélératrices (métal positif). — Nous n'avons rien dit jusqu'ici sur la nature du phénomène photoélectrique primaire qui se trouve à l'origine des effets secondaires de photoconductivité dans la couche limite. J'avais admis d'abord, avec tout le monde, que ce ne pouvait être qu'un effet photoélectrique intérieur, correspondant à la lumière absorbée dans cette couche même. On pouvait espérer que peut-être il serait indépendant de la direction du champ électrique, échappant aux causes qui favorisent, dans l'obscurité, le passage des électrons du métal au semi-conducteur. L'expérience m'a fourni un résultat directement opposé : le courant photoélectrique croît lentement sous l'action d'une tension accélératrice, mais les caractères généraux des effets secondaires de photoconductivité font complètement défaut : *a*) le courant n'augmente pas du tout comme une puissance de la tension appliquée, mais au contraire beaucoup moins vite que proportionnellement à cette tension ; *b*) on ne constate aucune inertie notable ; la modulation ne modifie que très peu la forme de la caractéristique.

On peut donc dire que c'est le courant de photoémission lui-même qui augmente et même ne semble pas atteindre une valeur de saturation ; mais c'est là un phénomène auquel on devait s'attendre, si l'on veut bien se souvenir

de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche limite. Une tension de 1 volt suffit pour créer dans cette couche un champ électrique de l'ordre de 10^5 volts/cm, et l'on sait que sous l'action d'un champ électrique de cette intensité, l'émission électronique des métaux dans le vide augmente constamment, par suite d'une diminution apparente du

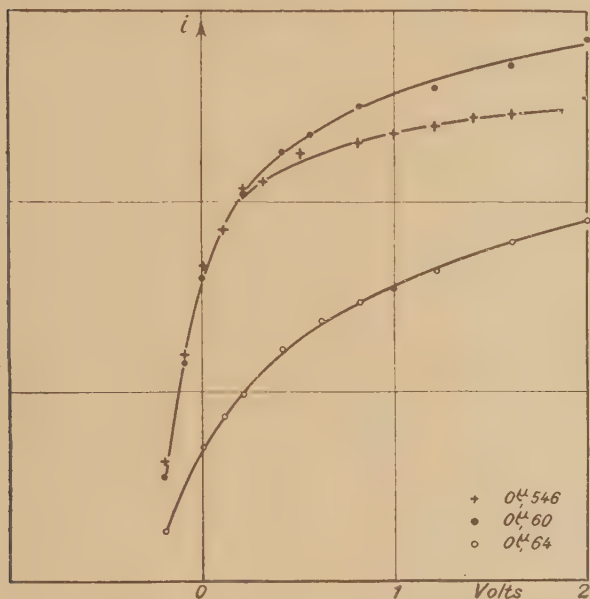


Fig. 16. — Caractéristiques photoélectriques, côté accélération, en lumière verte et en lumière rouge. L'intensité i est portée en unités arbitraires.

travail de sortie (effet Schottky). Mais on n'a plus aucune raison de parler d'un phénomène de photoconductivité. On peut d'abord penser que la dissymétrie de la photoconductivité porte seulement sur l'effet secondaire et la comparer à la dissymétrie de la conductivité d'obscurité, qui est bien, en effet, dirigée dans le même sens. Mais cette idée ne

résiste pas à l'examen des caractéristiques obtenues en lumière modulée, en faisant varier la fréquence de 100 à 1 000 p. s. Et d'autre part il est facile de trouver des photoéléments au sélénium dont la caractéristique d'obscurité soit peu courbée dans l'intervalle de tensions ± 1 volt : la dissymétrie de la caractéristique du courant photoélectrique reste tout aussi nette. Enfin l'idée d'une couche de barrage plus détectrice encore pour les photoélectrons que pour les électrons d'obscurité ⁽¹⁾ ne conduit à rien, lorsque l'on cherche à en préciser la signification.

§ 21. Essai d'interprétation des variations photoélectriques de la conductivité de la couche de barrage. — Pour les raisons exposées dans le § 12, il est certain que le nombre des photoélectrons qui prennent naissance dans la couche limite est petit vis-à-vis du nombre de ceux qui la traversent, même si l'on admet que la proportion de lumière absorbée dans cette couche est aussi grande que dans une épaisseur égale du semi-conducteur. La disproportion doit être plus nette encore si la couche limite n'est pas constituée par une substance aussi absorbante que la variété métallique opaque du sélénium.

Mais sous l'action d'un champ électrique antagoniste, les photoélectrons provenant du semi-conducteur sont arrêtés dans la couche de barrage. Ils y deviennent des électrons de conductibilité identiques à ceux qui, en nombre beaucoup plus petit, sont engendrés sur place par la lumière ou l'agitation thermique. Ce phénomène, parfaitement unipolaire, peut donc recouvrir largement l'effet photoélectrique intérieur dans la couche de barrage proprement dit, dont la dissymétrie ne serait pas compréhensible.

S'il en est bien ainsi, une radiation dont la longueur d'onde

(1) G. LIANDRAT. *Journ. de Phys.*, 5, 1934, p. 142 S.

est supérieure à celle du seuil de l'effet de photoémission, ne doit pas être capable de modifier la résistance de la couche de barrage, quelle que soit la différence de potentiel appliquée dans un sens ou dans l'autre. C'est ce que j'ai vérifié avec le rayonnement de longueur d'onde supérieure à $0\mu,90$, transmis par un filtre *Corning* « Heat transmitting ».

Mais comment expliquer l'apparition d'effets secondaires intenses, augmentant très rapidement en fonction du champ ? C'est là le problème des courants secondaires de photoconductivité en général. Il n'est pas résolu. Si notre interprétation est juste, remarquons que ce ne sont pas les électrons traversant la couche de barrage avec une grande vitesse qui provoquent les effets secondaires ; ce sont *ceux qui y ont perdu leur énergie cinétique*. Par conséquent les effets secondaires ne doivent pas être comparés à un phénomène d'ionisation par choc, mais bien à une recombinaison très lente, due au séjour prolongé des électrons sur un niveau intermédiaire. Il semble en être ainsi non seulement pour les photoélectrons, mais pour tous les électrons de conductibilité : on a observé des effets d'hystérésis très nets en mesurant la résistance d'obscurité d'un photoélément au sélénium brusquement refroidi ⁽¹⁾.

Il n'y a pas lieu, en tous cas, de s'étonner que l'on puisse obtenir, dans le sens des tensions négatives, des courants « photoélectriques » correspondant à plus de cent fois l'équivalent du nombre des quanta de lumière absorbés. Cette remarque figure dans la plupart des travaux publiés sur les effets secondaires de photoconductivité, mais elle n'en provient pas moins d'une confusion grossière ⁽²⁾. Le système électrode-semi-conducteur-électrode est constitué entière-

⁽¹⁾ A. MITTMANN. *Zeit. f. Phys.*, 88, 1934, p. 370.

⁽²⁾ Je l'aurais d'ailleurs reproduite, après bien d'autres, si je n'avais pas été mis en garde, au cours d'une conversation, par M. H. Fröhlich.

ment par des conducteurs électroniques. Les courants secondaires de photoconductivité sont aussi purement électroniques. Le problème est d'expliquer pourquoi la concentration des électrons de conductibilité demeure supérieure à la concentration d'équilibre pendant un temps notable, mais on n'a pas à comparer le nombre des charges qui traversent la substance photoconductrice, avec le nombre des charges libérées par la lumière pendant une seconde. Le passage du courant ne se fait pas aux dépens d'un nombre limité d'électrons engendrés sur place : le semi-conducteur en reçoit autant par sa face cathodique qu'il en perd par sa face anodique. Tout autre est le mécanisme du passage du courant dans un gaz ionisé : les charges y sont transportées par des particules qui viennent se neutraliser sur des électrodes métalliques incapables de fournir des particules de même nature ; un régime permanent se trouve atteint lorsque le nombre des charges qui traversent le gaz pendant une seconde, est égal au nombre de celles qui sont engendrées pendant le même temps. Une telle relation n'existe pas pour un courant permanent de photoconductivité dans un semi-conducteur électronique.

§ 22. Influence du champ accélérateur sur les positions relatives des niveaux électroniques dans le semi-conducteur et dans la couche de barrage. — C'est donc bien essentiellement à l'accroissement du courant de photoémission que l'on doit attribuer la forme des caractéristiques du côté des tensions positives. La comparaison des courbes obtenues en lumière verte et en lumière rouge (fig. 16) montre assez nettement que l'action du champ électrique accélérateur se fait sentir d'autant plus que la vitesse moyenne des photoélectrons est plus faible. On comprend aisément qu'elle ne puisse en effet porter que sur ceux dont l'énergie cinétique n'est pas tout à fait suffisante pour qu'ils puissent normalement franchir la barrière énergétique, à l'entrée de la couche limite. On

peut alors se demander si l'action du champ électrique consiste en une *diminution réelle de la hauteur de cette barrière*, ou en une *accélération des photoélectrons avant leur arrivée devant elle*. Nous allons mettre en évidence une diminution, apparente ou réelle, du travail de sortie, d'environ un quart de volt, sous l'action d'une différence de potentiel totale de 2 volts. On doit repousser complètement l'idée que les électrons pourraient recevoir *dans le semi-conducteur*, une accélération correspondant à une fraction notable de la différence de potentiel totale. La bonne vérification de la relation d'Einstein ne saurait être attribuée à la compensation accidentelle de deux erreurs opposées ; elle démontre donc que, déjà dans le sens des tensions négatives, malgré la diminution considérable de la résistance de la couche de barrage, la chute de potentiel a bien lieu presque tout entière dans cette couche. Il doit en être ainsi *a fortiori*, lorsqu'elle possède sa résistance maxima. Le champ électrique est donc nul dans le semi-conducteur et tout particulièrement dans les couches voisines de la surface, où se fait sentir l'action photoélectrique.

Ce raisonnement perdrait toute rigueur si, au lieu d'une frontière bien définie, on avait un passage progressif, des couches normales du semi-conducteur à la couche de haute résistivité. Ce doit être précisément le cas dans les éléments à l'oxyde cuivreux, où la couche limite est formée par la même substance que les couches normales, dont elle diffère seulement par le degré de pureté. Mais précisément nous ne savons pas si, dans ce cas, les expériences de freinage fourniraient des résultats nets. Il faut signaler aussi, dans le même ordre d'idées, que l'on a observé des courants de photoconductivité *dans les deux sens*, avec des photoéléments à l'oxyde cuivreux de résistance faible ⁽¹⁾, c'est-à-dire

(¹) F. WAIBEL et W. SCHOTTKY. *Phys. Zeit.*, 33, 1932, p. 585.

à couche de barrage peu différenciée par rapport aux couches semi-conductrices normales.

Revenant au cas d'une couche limite très résistante et relativement bien délimitée, il faut remarquer que son épaisseur équivaut à plusieurs dizaines de fois le libre parcours moyen. Elle peut donc modifier, sinon la grandeur, du moins la direction de la vitesse des photoélectrons. Le rôle du champ serait donc le même, au sein de la couche de barrage, que dans les expériences qui permettent de mesurer la valeur de saturation du courant photoélectrique intérieur primaire dans les cristaux isolants. Ce phénomène a certainement lieu : la forme des caractéristiques, au voisinage de $V = 0$, montre bien que la tension nulle ne correspond pas au courant de saturation. Mais étant donnée l'épaisseur de la couche de barrage, et l'ordre de grandeur des champs électriques avec lesquels on obtient la saturation dans les cristaux, on peut être sûr qu'elle serait atteinte pour une tension positive de quelques dixièmes de volts, si aucun autre phénomène n'intervenait (voir § 25).

Dans le cas de l'émission électronique des métaux dans le vide, un raisonnement basé sur l'application des formules de l'Electrostatique classique à l'électron qui vient de quitter la surface conductrice, conduit sans difficulté à la formule de Schottky ⁽¹⁾ :

$$(3) \quad \varphi = \varphi_0 - \sqrt{eE}$$

où φ désigne le potentiel correspondant au travail de sortie, e la charge électronique, E le champ électrique, *en unités électrostatiques*.

Il n'est pas certain qu'un raisonnement analogue soit applicable à un électron placé dans un diélectrique, entre deux surfaces conductrices très rapprochées. La question

⁽¹⁾ A. L. HUGHES et L. A. DU BRIDGE. *Photoelectric Phenomena* (Mac Graw Hill), New-York, 1932, pp. 208-213.

mériterait d'être examinée de très près ; il est probable que l'on n'y parviendrait pas en se limitant à des considérations relevant de l'Electrostatique classique. Laissant à d'autres le soin d'envisager l'aspect théorique du problème, on peut rechercher, par l'expérience, la loi suivant laquelle varie, en fonction de la différence de potentiel, la différence de niveau qui joue ici le même rôle qu'un travail de sortie.

L'effet Schottky n'a été bien étudié que dans le cas de l'émission thermionique. On n'a que très peu de vérifications quantitatives pour l'émission photoélectrique ⁽¹⁾. Elles ont porté sur le déplacement du seuil photoélectrique, mesuré par extrapolation de la courbe spectrale de sensibilité. Etant donné le peu de précision de telles mesures, et faute aussi d'un monochromateur permettant de dépasser la limite rouge du spectre visible, j'ai procédé à la mesure du travail de sortie à partir de l'exposant de l'équation de Richardson.

§ 23. La formule de Richardson-Suhrmann s'applique à l'émission photoélectrique des couches de barrage. — Lorsque l'on fait tomber sur une surface métallique, le rayonnement total d'un corps noir porté à la température T , l'émission photoélectrique varie, en fonction de T , suivant la même loi que l'émission thermionique d'un métal porté à cette température T :

$$(4) \quad i = AT^p \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right), \quad \text{avec } p = 2.$$

Si l'on pose : $x = \frac{1}{T}$, $y = \log i - p \log T$, la détermination du coefficient angulaire de la droite :

$$(5) \quad \log \frac{i}{T^p} = C^{\text{te}} - \frac{e\varphi}{2,30 k} \frac{1}{T}$$

⁽¹⁾ E. O. LAWRENCE et L. B. LINFORD. *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 482.

permet d'obtenir le travail $\varphi = h\nu_0$ ⁽¹⁾. Les déterminations comparées, faites par Suhrmann ⁽²⁾, ont montré qu'il est nécessaire de donner à l'exposant p une valeur voisine de 4, si l'on veut obtenir un seuil photoélectrique qui coïncide avec celui que fournissent les courbes spectrales de sensibilité, à la température ordinaire. Il s'agit là, probablement, d'une manière empirique de tenir compte de la variation de l'énergie maxima des électrons en fonction de la température.

La possibilité d'appliquer la méthode à la détermination du seuil d'un photoélément au sélénium, a été indiquée par Lange ⁽³⁾. Dans le but de savoir quel degré de précision on pouvait atteindre de cette façon, j'ai commencé par en reprendre très soigneusement la vérification. J'ai utilisé comme source une lampe à ruban de tungstène, étalonnée en fonction du rayonnement du corps noir au moyen de mesures pyrométriques. L'emploi d'une source présentant une surface plane assez étendue, est essentiel lorsqu'on désire obtenir quelque précision dans les visées, même si l'on dispose d'un appareil du type dit « micropyromètre », pourvu d'un objectif donnant un grandissement de l'ordre de 20. Pour les températures de brillance inférieures à 1700° K (températures de couleur inférieures à 1800° K environ), la brillance était comparée directement à celle du filament de la lampe étalon, avec une erreur absolue toujours plus petite que 10°. Pour les températures plus élevées, il fallait interposer un écran absorbant, et utiliser la seconde échelle du micropyromètre ; l'exactitude de cette graduation était douteuse, comme dans tous les appareils

(1) O. W. RICHARDSON. *Phil. Mag.*, 23, 1912, pp. 594-627 ; *Phil. Mag.*, 27, 1914, pp. 476-488 ; S. C. ROY. *Phil. Mag.*, 50, 1925, pp. 250-263 ; *Proc. Roy. Soc., A.* 112, 1926, pp. 599-630 ; R. SUHRMANN. *Zeit. f. Phys.*, 33, 1925, pp. 63-84.

(2) R. SUHRMANN. *Zeit. f. Phys.*, 54, 1929, pp. 99-107.

(3) B. LANGE. *Naturwiss.*, 19, 1931, p. 530.

analogues, de type industriel, probablement en raison de la neutralité très imparfaite de l'écran réducteur. L'intervalle de températures compris entre 1300° et 1800° K fournissant des points assez nombreux, j'ai préféré renoncer à pousser les mesures au delà de 1800° K. Il en résultait, d'autre part, la stabilité parfaite de l'étalonnage, puisque cette

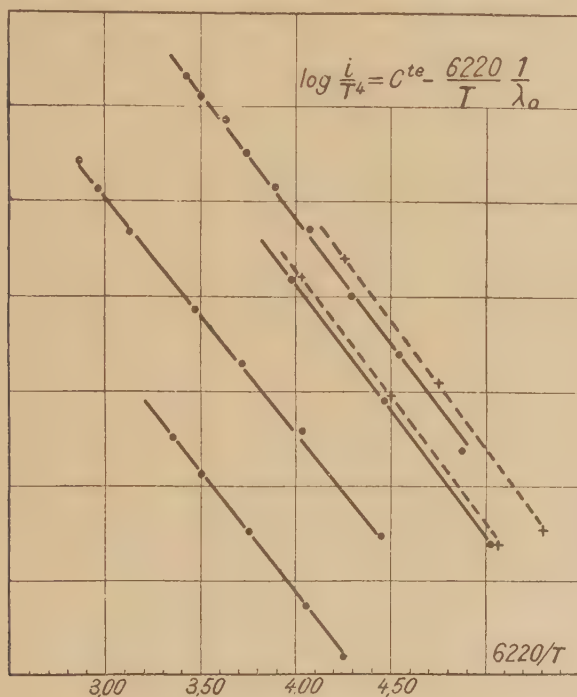


Fig. 17. — Droite de Richardson-Suhrmann ; six séries de mesures. Le coefficient angulaire inverse $\frac{\Delta x}{\Delta y}$ fournit directement la longueur d'onde limite, en raison des unités choisies. Régime continu ou périodique.

température était inférieure de 1000° à la température normale de fonctionnement de la lampe. La température n'étant pas uniforme sur toute l'étendue du ruban incandescent, je

faisais former une image réelle de cette source sur un diaphragme rectangulaire, au moyen d'une lentille achromatique, afin de ne conserver que la lumière provenant de la partie centrale. Le régime était repéré au moyen d'un voltmètre de précision, relié directement aux bornes de la lampe par deux fils soudés sur ces bornes. J'avais vérifié que les qualités du pyromètre n'étaient pas tout à fait suffisantes pour justifier le repérage potentiométrique du régime de la source.

La température de couleur était déduite de la température de brillance rouge, au moyen de graphiques construits d'après les données numériques de Forsythe et Worthing ⁽¹⁾ relatives au tungstène. Pour tenir compte de la variation du pouvoir émissif de couleur dans l'intervalle de température utilisé, la valeur du courant photoélectrique était toujours réduite au corps noir, en divisant la valeur mesurée par le pouvoir émissif de couleur ϵ_c du tungstène à la température T_c .

La figure 17 reproduit les résultats de six séries de mesures donnant pour le travail de sortie, en l'absence de tension appliquée, une valeur constante à moins de 2 o/o près. Elle correspond à un seuil photoélectrique égal à $0 \mu, 80 \pm 0,01$, qui coïncide avec celui que donne la courbe spectrale de sensibilité. Pour obtenir cette coïncidence, il a fallu prendre $p = 4$ comme dans le cas des métaux. Le travail de sortie correspondant est égal à $1,55 \pm 0,02$ volt.

§ 24. Variation du coefficient angulaire de la droite de Richardson, en fonction de la tension appliquée. — J'ai donc exécuté la mesure du courant photoélectrique total correspondant au rayonnement noir de température T , en appliquant des différences de potentiel accélératrices croissant

⁽¹⁾ W. E. FORSYTHE et A. G. WORTHING. *Astrophys. Journ.*, **61**, 1925, p. 146.

TABLEAU 2

T_c	ϵ_c	$\log T_c$	$4 \log T_c$	$\frac{6220}{T_c}$	$\log i - \log \epsilon_c - 4 \log T_c + 13 \text{ unités}$				
					$V = 0$	$V = 0,1$	$V = 0,4$	$V = 0,9$	$V = 1,6$
1 460	0,38 ^s	3,164	12,665	4,26	0,67 ^s	0,78 ^s	0,89 ^s	0,98 ^s	1,02 ^s
1 540	0,38	3,188	12,75	4,04	0,96	1,04	1,15	1,21	1,25
1 670	0,38	3,223	12,89	3,72	1,34	1,43	1,50 ^s	1,55 ^s	1,59
1 780	0,37 ^s	3,250	13,00	3,49	1,63	1,69 ^s	1,76 ^s	1,81 ^s	1,84 ^s
(1 860)	0,37	3,269	13,08	3,35	1,83	1,86	1,92	1,96	1,98
Résultats pris sur les graphiques Fig. 18					0,80	0,83	0,88	0,92	0,95
					1,55	1,49	1,41	1,35	1,30
					Longueur d'onde limite en microns				
					Travail de sortie en volts				

comme la suite des carrés des nombres entiers, de 0 v. 1 à 3 v. 6. L'absence complète de tout effet secondaire n'étant pas certaine, toutes les mesures ont été faites en lumière modulée, avec une fréquence de l'ordre de 500 p. s., en étalonnant chaque fois l'amplificateur au moyen du courant photoélectrique sans tension appliquée, comme il a été dit au § 17 *d*. Les résultats de la meilleure série de mesures sont reproduits dans le tableau 2, page 47.

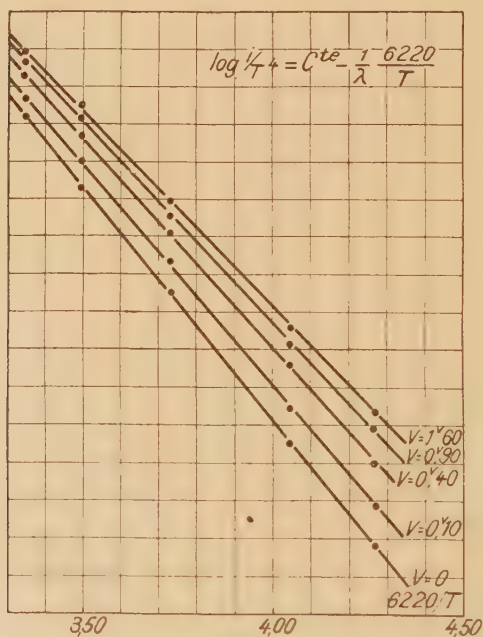


Fig. 18. — Modification de la droite de Richardson sous l'action d'une différence de potentiel accélératrice. Régime périodique, fréquence 300 à 600 p. s. Les coefficients angulaires inverses $\frac{\Delta x}{\Delta y}$ fournissent directement les longueurs d'onde limites, en raison des unités choisies :

$$x = \frac{6220}{T} \quad , \quad y = \log i - 4 \log T.$$

Pour chaque valeur de V , on peut encore construire une droite de Richardson. Le coefficient angulaire diminue visiblement lorsque V augmente (fig. 18). Cette variation doit être linéaire par rapport à $\sqrt{V}$; il n'est pas facile de le vérifier avec précision : l'erreur absolue que l'on commet dans la détermination de chaque valeur, est presque du même ordre que la variation sur laquelle doit porter la vérification. On ne peut pas pousser les mesures jusqu'aux champs électriques très élevés qui pourraient déterminer de grandes variations du travail de sortie : au delà de 100 000 à 200 000 volts cm, d'autres phénomènes apparaissent (vrai-

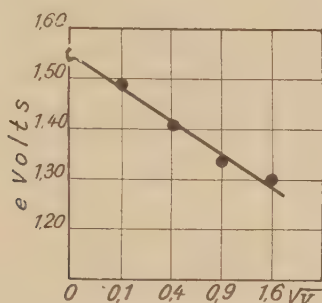


Fig 19. — Droite de Schottky : $x = \sqrt{V}$, $y = \phi$.

semblablement, décharge froide). La même difficulté s'est présentée dans toutes les tentatives que l'on a faites pour vérifier l'équation de Schottky, en étudiant l'émission thermionique des métaux dans le vide.

Dans le cas présent, on obtient une vérification à peu près satisfaisante, à la condition de ne pas dépasser 2 volts environ, ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur des champs électriques pour lesquels la formule cesse d'être valable dans le vide au voisinage d'une surface métallique (fig. 19) La diminution du travail de sortie est d'environ un quart de volt : elle doit correspondre à un déplacement

considérable du seuil photoélectrique, de $0\mu,80$ à $0\mu,95$. Si l'on compare la formule :

$$(6) \quad \varphi = \varphi_0 - S\sqrt{V} \quad (\text{en volts}),$$

déduite des résultats expérimentaux, avec la formule (3), on peut évaluer l'épaisseur de la couche de barrage, ou plus exactement, le quotient de l'épaisseur par la constante diélectrique, c'est-à-dire la grandeur que permettent aussi d'obtenir les mesures de capacité. On trouve ici la valeur :

$$d = 4 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

dont l'ordre de grandeur est tout à fait acceptable. Il ne convient pas d'insister trop sur ce résultat, en l'absence d'une justification théorique de l'extension de la formule (3). Nous ne savons même pas si la couche limite est assez homogène pour que le champ y soit uniforme ; rien par conséquent ne permet de penser qu'il soit légitime de rechercher, au delà de l'accord des ordres de grandeur, la coïncidence des résultats numériques.

§ 25. **Superposition de l'effet d'accélération dans la couche de barrage.** — On peut maintenant se demander si la méthode que nous venons de suivre n'est pas incorrecte, en raison de la superposition de l'effet d'accélération dans la couche de barrage (§ 22). Lorsqu'on étudie le courant photoélectrique intérieur primaire dans les cristaux, on trouve que la saturation est obtenue avec une tension à peu près indépendante de l'éclairement. Nous n'avons donc pas dû commettre une grosse erreur en appliquant l'équation de Richardson à tension accélératrice constante, si cette remarque générale est applicable ici. Il convenait de le vérifier. J'ai donc essayé d'évaluer la valeur de la tension qui donnerait le courant de saturation, si le travail de sortie n'était pas modifié par le champ. Dans un travail de Bartlett ⁽¹⁾, relatif à l'émission

(1) R. S. BARTLETT, *Proc. Roy. Soc., A*, **121**, 1928, pp. 456-464.

thermionique du tungstène dans un champ électrique intense, un problème analogue a été abordé suivant une méthode qu'il était facile d'appliquer ici.

Si dans l'équation (5), on remplace φ par sa valeur (6), il vient :

$$i = AT^2 \exp \left(-\frac{e\varphi_0}{kT} + \frac{eS\sqrt{V}}{kT} \right)$$

et en désignant par i_s la valeur du courant de saturation que l'on observerait en l'absence de l'effet Schottky, nous obtenons :

$$i = i_s \exp \frac{eS\sqrt{V}}{kT},$$

$$(7) \quad \log i = \log i_s + \frac{C}{T} \sqrt{V}.$$

Cette équation ne peut pas être appliquée telle quelle ; pour $V=0$, elle donne $i=i_s$, ce qui n'est pas exact, puisque l'on n'obtient le courant de saturation que pour un certain potentiel $V=V_s$. A titre de première approximation, on peut remplacer V par $V-V_s$ et rechercher par tâtonnement une valeur de V_s telle que la courbe :

$$\log i = f(\sqrt{V-V_s})$$

devienne une droite. Comme le montre la figure 20 on y parvient, très exactement, si l'on prend $V_s \approx 0$ v. 3, quelle que soit la température T de la source, c'est-à-dire avec des intensités extrêmement différentes.

Le coefficient angulaire des droites ainsi obtenues devrait varier comme l'inverse de T , mais cette condition n'est que grossièrement réalisée. Il en était ainsi d'ailleurs dans les expériences de Bartlett.

La formule de Schottky semble donc s'appliquer, dans les limites de la précision médiocre des mesures. Une légère amélioration pourrait être obtenue, sans doute, en utilisant comme source une lampe étalonnée au moyen d'un pyro-

mètre de haute précision. Pour l'émission électronique des métaux dans le vide, les mesures que l'on a faites n'ont pas été plus faciles, ni l'approximation obtenue beaucoup plus grande, dans la plupart des cas. Mais alors, il s'agissait de vérifier une formule pourvue d'un fondement théorique ;

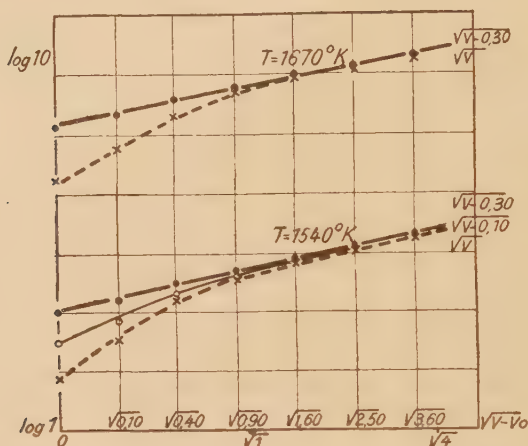


Fig. 20. — Recherche de la tension qui donnerait la saturation en l'absence de l'effet Schottky. On trouve $V_s = 0,3$ volt quelle que soit l'intensité.

dans le cas présent, nous n'avons été conduits que par l'idée d'une analogie tout au plus vraisemblable. Les phénomènes restent trop complexes et les vérifications numériques obtenues trop peu précises pour que l'on puisse considérer comme satisfaisante l'analyse esquissée dans cette troisième partie.

QUATRIÈME PARTIE

Discussion.

§ 26. Disposition relative des niveaux énergétiques des électrons dans le semi-conducteur, la couche de barrage et le métal. — Lorsqu'un semi-conducteur, ou un isolant, se trouve en contact avec un conducteur métallique, la théorie de Wilson (¹) exige que l'état d'équilibre s'établisse de la

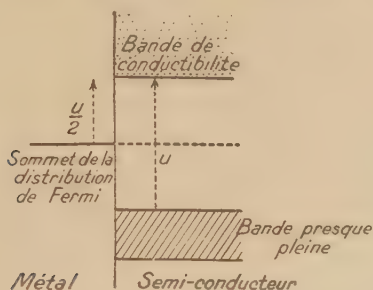


Fig. 21. — Schéma de la disposition relative des niveaux électroniques dans un semi-conducteur et un métal au contact.

manière suivante : le sommet de la distribution de Fermi des électrons libres dans le métal vient se placer à la hauteur de la ligne médiane de la bande énergétique interdite aux

(¹) Dans les §§ 1, 2 et 3, nous n'avons esquissé que le principe de la théorie électronique des semi-conducteurs. On se reportera aux mémoires originaux de Wilson et de Fowler : A. H. WILSON. *Proc. Roy. Soc.*, A. 133, 1931, p. 458 ; A. 134, 1931, p. 277 ; R. H. FOWLER. *Proc. Roy. Soc.*, A. 140, 1933, p. 505 ; A. 141, 1933, p. 56.

électrons dans le semi-conducteur (fig. 21). Cette conséquence de la théorie a été brillamment vérifiée par l'expérience : si l'on éclaire la surface du métal à travers la substance isolante ou semi-conductrice, le travail de sortie des photoélectrons du métal est égal à $\frac{u}{2}$, quel que soit le métal ⁽¹⁾.

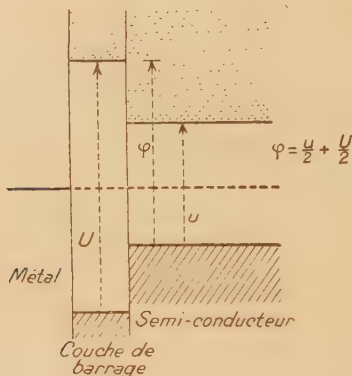


Fig. 22. — Schéma de la disposition relative des niveaux électroniques dans un photoélément, en l'absence de tension appliquée : cas simple, la conductivité du semi-conducteur n'est pas due à des impuretés.

Les choses se passent de la même manière si, entre deux électrodes métalliques terminales, se succèdent plusieurs couches isolantes ou semi-conductrices. Si donc nous désignons par u et par U les énergies d'ionisation dans le semi-conducteur et la couche de barrage respectivement, nous pourrions représenter le schéma des niveaux, en l'absence de différence de potentiel appliquée, comme l'indique la figure 22. Le seuil de l'effet de photoémission à travers la

⁽¹⁾ N. KALABUCHOW. *Zeit. f. Phys.*, 92, 1934, p. 143; 93, 1935, pp. 702-703; J. DE BOER et W. CH. VAN GEEL. *Physica*, 1, 1934, pp. 449-451.

couche de barrage, doit correspondre à l'énergie $\frac{u}{2} + \frac{U}{2}$ que l'on peut appeler travail total de sortie et qui se décompose en travail d'ionisation u et travail de sortie proprement dit $\frac{U}{2} - \frac{u}{2}$. Cette conséquence de la théorie semble pouvoir comporter une vérification expérimentale décisive :

En prenant les logarithmes des deux membres de l'équation (1) du § 1^{er}, on voit que la variation de la conductivité en fonction de la température doit fournir la valeur de $\frac{u}{2}$. Il faut donc mesurer séparément les coefficients de température de la conductivité du semi-conducteur et de la couche de barrage, dans l'obscurité. Le coefficient de température d'un échantillon de sélénium métallique a été déterminé par Scharawsky ⁽¹⁾, qui a reconnu la nature des difficultés rencontrées dans cette mesure par les expérimentateurs précédents. Plusieurs auteurs ont étudié le comportement des photoéléments au sélénium aux basses températures, mais aucun d'eux n'a compris l'importance que pourrait avoir la connaissance de la variation de la conductivité dans l'obscurité. Cette mesure aurait pu donner directement $\frac{U}{2}$, avec un photoélément normal, étant donné l'ordre de grandeur des deux résistances. Mais en définitive, il serait très probablement vain de chercher à calculer la somme $\frac{u}{2} + \frac{U}{2}$, à partir de résultats obtenus avec des échantillons différents. Les constantes qui caractérisent un semi-conducteur dépendent trop des conditions dans lesquelles il a été préparé. Il faudrait mesurer les deux coefficients sur un seul et même photoélément et, dans ce but, déterminer, pour toute une série de températures, la valeur des résistances en série et en parallèle avec la capacité de la couche de barrage. Nous sommes donc amenés à voir dans

(1) P. SCHARAWSKY. *Sow. Phys.*, 5, 1934, pp. 511-515.

les mesures d'impédance, déjà envisagées dans le § 13, une méthode susceptible de fournir une vérification extrêmement importante. Elles exigeraient malheureusement une installation qui n'existe que dans les laboratoires de téléphonométrie et ne saurait être improvisée.

Lorsque la conductivité est due principalement à l'ionisation d'atomes étrangers au réseau cristallin, le problème devient beaucoup plus difficile. En principe, la ligne médiane devrait passer au milieu de l'intervalle qui sépare de la bande des niveaux libres, le niveau qui correspond aux impuretés. Mais il est possible aussi qu'il en soit tout autrement pour deux raisons. Tout d'abord la conductivité n'est pas due exclusivement aux électrons situés dans la bande des niveaux libres. A chacun d'eux correspond une place vide dans la bande inférieure, d'où une certaine possibilité de déplacement des électrons dans cette bande. On peut dire que le « trou » positif se déplace en prenant l'électron de valence d'un atome voisin ⁽¹⁾. On est obligé d'admettre que cette conductivité supplémentaire peut, dans certains cas, l'emporter sur celle qui provient des électrons libres : dans plusieurs semi-conducteurs et notamment dans l'oxyde cuivreux ⁽²⁾, le sens de l'effet Hall correspond au déplacement de charges positives. Alors on ne sait plus très bien comment doivent se disposer les niveaux électroniques au contact d'une autre substance.

Et d'autre part, il n'est pas certain qu'il soit correct de considérer comme un équilibre chimique en phase homogène, l'ionisation d'atomes étrangers isolés dans un réseau cristallin. On obtient des résultats bien différents si l'on envisage plutôt quelque chose d'analogue à l'ionisation

⁽¹⁾ R. H. FOWLER. *Loc. cit.* ; J. FRENKEL. *Nature*, **132**, 1933, pp. 312-313 ; M. BRONSTEIN. *Sov. Phys.*, **2**, 1932, pp. 28-45.

⁽²⁾ B. GUDDEN. *Loc. cit.*, p. 237 ; O. FRITSCH. *Ann. der Phys.*, **22**, 1935, pp. 375-401 ; O. v. AUWERS. *Zeit. f. Phys.*, **93**, 1934, p. 90.

d'atomes adsorbés. Il en résulterait la nécessité d'une révision complète de la théorie de Wilson ⁽¹⁾.

Il n'est guère possible d'affirmer que le cas du sélénium échapperait à toutes ces complications, si l'on cherchait à retrouver la valeur du seuil photoélectrique à partir des coefficients de température. La seule chose que nous pouvons dire en effet, c'est que la présence des impuretés ne se manifeste pas par une seconde région de sensibilité photoélectrique du côté de la limite rouge du phénomène principal. Il n'en résulte pas avec certitude qu'elle doive aussi rester sans influence sur la conductivité d'origine thermique.

§ 27. Effet photoélectrique intérieur et photoémission à travers la couche de barrage. — Quoi qu'il en soit, c'est à une représentation très simple du phénomène de photoémission que nous arrivons. Certains auteurs ont cependant soulevé des difficultés sur quelques points essentiels.

Le rendement quantique très élevé que l'on observe, exclut complètement la possibilité d'une localisation superficielle du phénomène; l'origine des photoélectrons ne peut être cherchée qu'à l'endroit où chaque quantum de lumière est absorbé, ce qui veut dire, étant données les constantes optiques des semi-conducteurs, dans une couche épaisse de plusieurs microns. Le fait essentiel est donc que des photoélectrons libérés à une distance assez grande de la couche limite puissent atteindre cette couche sans perdre leur énergie cinétique; il est lié aux *propriétés particulières des réseaux cristallins isolants ou semi-conducteurs*, dans lesquels des électrons rapides ne subissent que des chocs presque élastiques, conservant encore la majeure partie de leur énergie cinétique après des milliers de libres

(1) J. H. DE BOER et W. CH. VAN GEEL. *Physica*, 2, 1935, pp. 286-298.

parcours ⁽¹⁾, pour ne retomber que beaucoup plus tard encore sur les niveaux liés. Rien de semblable ne peut se passer, *ni dans une substance amorphe* où les électrons se fixent rapidement pour donner des ions de mobilité faible ou nulle, *ni dans le réseau cristallin d'un métal* où des électrons rapides sont transformés en électrons libres ordinaires après un très petit nombre de chocs. En déposant un film isolant sur la surface d'un métal, on pourra bien obtenir une modification du travail de sortie des photoélectrons du métal, mais on n'observera pas les intensités qui caractérisent l'émission photoélectrique des semi-conducteurs aux surfaces limites.

A cette idée simple Van Geel ⁽²⁾ a opposé le résultat négatif d'expériences de Waibel et Schottky ⁽³⁾. Ayant détruit, par grattage, la couche limite d'un photoélément à l'oxyde cuivreux, ces deux physiciens avaient essayé en vain d'observer l'effet photoélectrique intérieur dans la plaque d'oxydure. Cela n'est pas surprenant : la conductivité de ce semi-conducteur est beaucoup trop grande à la température ordinaire pour que l'on puisse déceler une *augmentation relative* appréciable de la concentration des électrons libres sous l'action de la lumière. Mais cela ne veut pas dire du tout que le *nombre des photoélectrons* ne soit pas grand en *valeur absolue*. Pour observer la photoconductivité qui en résulte, il suffit d'opérer à basse température ⁽⁴⁾ ; la présence d'une couche de barrage fournit un autre moyen de déceler le phénomène, en séparant les photoélectrons des électrons thermiques, grâce à leur énergie cinétique. Il ne semble pas d'ailleurs

⁽¹⁾ R. H. VARIAN. *Phys. Rev.*, **46**, 1934, pp. 1051-1054.

⁽²⁾ VAN GEEL. *Physica*, **4**, 1934, pp. 531-542.

⁽³⁾ F. WAIBEL et W. SCHOTTKY. *Phys. Zeit.*, **33**, 1932, pp. 583-585.

⁽⁴⁾ D. NASLEDOW et L. NEMENOW. *Naturwiss.*, **21**, 1933, p. 205 ; I. KIKOIN et M. NOSKOW. *Sov. Phys.*, **3**, 1933, pp. 97-99 ; **4**, 1933, pp. 531-550.

que Waibel et Schottky aient tiré des conclusions incorrectes de leur expérience : ils en avaient déduit seulement ce que nous avons démontré *a priori* dans la discussion du § 12 : les variations de la résistance de la couche semi-conductrice sont complètement négligeables à côté des variations de la résistance de la couche de barrage. Mais ils n'avaient pas fait explicitement cette distinction entre le *nombre* des photoélectrons et la *variation relative* du nombre des électrons libres ; on pouvait donc être tenté de conclure à l'impossibilité de rattacher un *effet de photoémission* intense à un effet photoélectrique intérieur *nul*. Mais alors il fallait admettre que le phénomène de photoémission était strictement superficiel et au lieu de rejeter cette conclusion au nom du rendement quantique que l'on observe, Van Geel en a cherché une justification théorique basée sur des prémisses certainement inexactes : la bande des niveaux de conductibilité dans le semi-conducteur serait *plus étroite que l'intervalle* $\frac{U}{2} - \frac{u}{2}$ (voir fig. 22), et par suite aucun électron ne pourrait passer de cette bande dans la bande des niveaux de conductibilité de la couche de barrage, à moins que le supplément d'énergie ne lui fût fourni, par un quantum de lumière, à une distance de la couche de barrage au plus égale à un libre parcours. Il est inutile de discuter cette idée ; il suffit de regarder les courbes spectrales de sensibilité, pour voir que les bandes des niveaux de conductibilité sont toujours très larges, beaucoup plus larges qu'il ne serait nécessaire : la sensibilité s'étend dans un domaine spectral couvrant *au moins 4 volts*.

La courbe spectrale de sensibilité de l'effet photoélectrique intérieur, rapportée à égale énergie incidente, reproduit la forme de la courbe d'absorption. Autrement dit la photoconductivité est constante par unité d'énergie absorbée ⁽¹⁾. On a

(1) A. F. JOFFÉ. *Loc. cit.*, p. 47.

douté longtemps de la validité de cette loi parce que l'on n'opérait pas de façon correcte dans la région spectrale où l'absorption complète a lieu dans une couche très mince du cristal éclairé. La courbe spectrale de l'effet de photoémission, rapportée à égale énergie incidente doit descendre plus rapidement du côté des grandes longueurs d'onde et se terminer en un point défini par le travail total $u + \left(\frac{U}{2} - \frac{u}{2} \right)$. Mais par ailleurs sa forme doit suivre aussi celle de la courbe d'absorption, sans que l'on puisse dire simplement comment elle s'en déduit : le rendement baisse lorsque l'absorption diminue, parce que les photoélectrons sont libérés à des profondeurs de plus en plus grandes et qu'une plus grande fraction d'entre eux ne peut plus parvenir à la couche de barrage avec une énergie cinétique suffisante.

§ 28. Quelles sont les conditions que devrait remplir une couche de barrage « artificielle » ? — On a cherché de divers côtés à déposer artificiellement sur un semi-conducteur, un film isolant susceptible de jouer le rôle d'une couche de barrage. On a réussi à obtenir ainsi des redresseurs, mais au point de vue de l'émission photoélectrique à la surface des semi-conducteurs, le résultat a toujours été négatif. De toutes les tentatives de ce genre, la plus intéressante est celle de Jousé ⁽¹⁾. Il a cherché en vain, notamment, à obtenir un photoélément en déposant, par vaporisation dans le vide, un film de quartz sur une plaque d'oxyde cuivreux, puis un film d'or sur la couche isolante. C'est seulement avec le sulfure de thallium, substance douée de propriétés photoconductrices intenses, que le système a fonctionné comme un photoélément. La courbe spectrale de sensibilité correspondait d'ailleurs à celle du sulfure de thallium et non pas à celle

⁽¹⁾ W. P. Jousé. *Sov. Phys.*, 7, 1935, pp. 1-18 (voir pp. 16-17).

de l'oxyde cuivreux, et rien n'était changé si l'on remplaçait ce semi-conducteur par un autre. On doit se demander pourquoi l'auteur n'a pas essayé aussi de le remplacer par un support métallique, ou même simplement par du verre, avec une électrode latérale ⁽¹⁾. Sa tentative a conduit cependant à penser que la photoconductivité de la couche de barrage devait être une condition indispensable pour un photoélément ⁽²⁾, et l'un de mes articles a même été, par erreur, cité en faveur de cette opinion ⁽³⁾. Il me paraît certain que c'est comme semi-conducteur que fonctionnait le sulfure de thallium dans ces expériences et non pas comme la couche de barrage d'un photoélément à l'oxyde cuivreux ⁽⁴⁾.

A propos des résultats de Jousé, on ne peut se poser qu'une seule question : pourquoi a-t-il obtenu avec le quartz un résultat négatif ? On observe l'effet de photoémission des couches de barrage avec des cristaux de carbure de silicium, recouverts d'une mince couche de quartz, par oxydation superficielle dans l'air, en sortant du four électrique ⁽⁵⁾. Il semble probable que cette couche est régulièrement cristallisée, tandis que celle qui résulte de la condensation brutale de la silice vaporisée dans le vide, doit se présenter sous la forme de quartz vitreux ou polycristallin. Si l'épaisseur de la couche isolante est de l'ordre d'une centaine de libres parcours électroniques, elle doit fixer presque tous les photoélectrons, lorsqu'elle est constituée par un milieu amorphe ou mal cristallisé.

Une couche de barrage artificielle doit donc être constituée par un réseau *cristallin* régulier de très *haute résistivité*. Toute autre condition est certainement superflue. J'ai voulu

(1) Objection faite aussitôt par E. Wasser.

(2) A. F. JOFFÉ. *Loc. cit.*, p. 87.

(3) W. P. JOUSÉ. *Loc. cit.*, p. 17, note 2.

(4) G. LIANDRAT. *Sow. Phys.*, 7, 1935, pp. 670-671.

(5) B. CLAUS. *Ann. der Phys.*, 14, 1932, pp. 644-654 ; O. W. LOSSEW. *Phys. Zeit.*, 34, 1933, pp. 397-403 ; P. SPECHT. *Zeit. f. Phys.*, 90, 1934, pp. 145-165.

vérifier cette hypothèse, en essayant de faire cristalliser la couche de quartz sur le semi-conducteur, au moyen d'un recuit prolongé, au-dessus de 1000° C. Mais d'après une observation qui m'a été communiquée par M. B. Hochberg, le quartz et l'oxyde cuivreux réagissent rapidement l'un sur l'autre à cette température.

Mon intention est de reprendre la tentative en utilisant les diverses variétés isolantes du sélénium. Il sera possible, peut-être, d'obtenir de cette manière quelques indications sur la nature de la couche isolante qui se forme, dans des conditions encore mal connues, lors de la fabrication des photo-éléments au sélénium. Notre ignorance complète à cet égard constitue certainement l'un des points faibles de ce travail.

Il serait très utile aussi de reprendre toute l'étude avec d'autres semi-conducteurs. D'après tout ce que nous avons dit au sujet de l'oxyde cuivreux, on peut s'attendre à rencontrer des complications. Mais tout semble indiquer que le phénomène fondamental reste le même dans les photo-éléments constitués avec les semi-conducteurs électroniques les plus divers.

CONCLUSIONS

L'effet photoélectrique aux surfaces limites des semi-conducteurs ne présente pas les caractères paradoxaux que l'on avait semblé vouloir lui prêter : on peut le faire rentrer sans aucune difficulté dans le cadre des phénomènes photo-électriques généraux. C'est même un phénomène beaucoup plus simple que l'émission photoélectrique des surfaces complexes dans le vide. On peut réduire à trois les faits essentiels qui en déterminent l'ordre de grandeur et la direction :

1° Dans un *réseau cristallin semi-conducteur ou isolant*, les photoélectrons gardent encore, *après des milliers de libres parcours*, une notable partie de leur énergie cinétique.

2° Dans le *réseau d'un métal*, ils la perdent au contraire très vite et deviennent des *électrons ordinaires de conductibilité*.

3° Entre le semi-conducteur et le métal, une *couche mince*, de structure *cristalline* et de *haute résistivité* conditionne l'apparition d'une différence de potentiel entre le semi-conducteur et le métal.

L'énergie cinétique des photoélectrons peut être mesurée, dans la couche limite, au moyen d'une différence de potentiel auxiliaire antagoniste. Sa valeur maxima est régie par la relation quantique d'Einstein.

..

C'est de deux manières bien différentes que l'on avait soumis, jusque là, au contrôle de l'expérience, les consé-

quences de la structure discontinue de l'énergie rayonnante, dans les phénomènes d'émission *photoélectrique* superficielle et dans les phénomènes photoélectriques *intérieurs*. Dans le premier cas, on avait mesuré l'énergie cinétique maxima des photoélectrons et trouvé qu'elle était égale à celle du quantum de lumière, à une constante près. D'une comparaison entre le nombre des photoélectrons observables et le nombre des quanta absorbés, il ne pouvait être question. Dans les phénomènes de photoconductivité, au contraire, on avait pu, dans certaines conditions, réussir à constater l'égalité de ces deux nombres. Mais il semble que l'on n'avait guère songé à la possibilité d'une mesure directe de l'énergie cinétique des photoélectrons au sein du réseau cristallin.

Il n'y avait, certes, aucune raison de douter que le processus photoélectrique élémentaire ne fût le même phénomène dans l'un et dans l'autre cas : en fournir la preuve expérimentale ne pouvait donc rien apporter d'essentiellement nouveau, au point de vue de la Physique générale. Cela pouvait cependant contribuer à rendre plus évidente l'unité fondamentale de tous les phénomènes photoélectriques. C'est ce qui résulte de l'analyse du phénomène d'émission photoélectrique des semi-conducteurs aux surfaces limites. La couche limite de haute résistivité ne constitue rien d'autre qu'une circonstance particulière — on serait tenté de dire un artifice — qui permet de séparer une notable fraction des photoélectrons engendrés par la lumière dans le semi-conducteur et rend possibles la mesure et l'utilisation de leur énergie.

BIBLIOGRAPHIE

La bibliographie du sujet traité et des questions auxiliaires ou connexes comprend plusieurs centaines de publications ; limitée strictement au sujet, elle se composerait encore de plus de 150 articles scientifiques ou techniques.

On pourra se reporter d'abord aux articles suivants :

FORSTER C. NIX. — Photoconductivity. *Reviews of modern Physics*, 4, oct. 1932, pp. 723-766. Bibliographie (189 titres).

L. O. GRONDAHL. — The Copper-Cuprous Oxide Rectifiers and Photoelectric Cells. *Reviews of modern Physics*, 5, avr. 1933, pp. 141-168. Bibliographie (nos 85 à 124).

Dans mon article paru dans la *Revue Générale de l'Electricité*, numéros des 31 mars et 7 avril 1934, on trouvera la mention de tous les travaux parus sur le sujet à la date du 31 décembre 1933. Les articles parus en 1934 et dans la première partie de l'année 1935, ont été cités presque tous dans les notes bibliographiques du présent travail, à l'exception de quelques publications d'intérêt secondaire ou purement technique.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Photochimie et photoconductivité.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13 juillet 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

